JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 70.

LEIPZIG, 1904.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des siebzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(19. Juli 1904.)

Seite

O. Lutz: Über die Benzylmalimide von Giustiniani . . 1

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXX. W. König: Zur Kenntnis der Pyridinfarbstoffe. (II. Mitteilung) 19

Zweites und drittes Heft.

(26. Juli 1904.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

34. Theodor Curtius: Verkettung von Amidosäuren. I. Abhandlung 57

35. Theodor Curtius und Richard Wüstenfeld: Über die Bildung von Glycylketten mit Hippurazid. II. Abhandlung 73

36. Theodor Curtius und Leo Levy: Weitere Untersuchungen über die Bildung von Glycylketten mit Hippurazid. III. Abhandlung 89

37. Theodor Curtius und Emil Lambotte: Über die Einwirkung von Hippurazid auf α-Alanin. IV. Abhandlung 109

Seite

B. M. Margosches: Einiges über die Skraupsche Chinolinsynthese und ihre Durchführung unter Verwendung von Oxyden bezw. Salzen der seltenen Erden 129

Viertes, fünftes und sechstes Heft.

(5. September 1904.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

38. Theodor Curtius und Charles Florent van der Linden: Verkettung von α-Alanin und Glycin durch Benzoylalaninazid. V. Abhandlung . . . 137

39. Theodor und Hans Curtius: Über die Bildung von Asparaginsäureketten mit Hippurazid. VI. Abhandlung 158

40. Theodor Curtius und Otto Gumlich: Kettenbildung zwischen Hippurazid und β-Amino-α-oxypropionsäure und β-Aminobuttersäure. VII. Abhandlung 195

41. Theodor Curtius und Ernst Müller: Über Hippuryl-γ-aminobuttersäure und Hippuryl-β-phenyl-α-alanin. VIII. Abhandlung 223

42. Theodor Curtius und Wolfgang Lenhard: Über das Verhalten der Säureazide zu Harnstoff und über die Einwirkung von Phenylcarbaminsäureazid auf Glykokoll. IX. Abhandlung 230

43. R. Stollé und A. Benrath: Über die Einwirkung von Jod und halogenhaltigen Substanzen auf Metallverbindungen des Dibenzoylhydrazins 269

Siebentes Heft.

(22. September 1904.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

44. E. Mohr: Über Dibenzhydrazid und Azodibenzoyl 281

45. E. Mohr: Kristallographische Eigenschaften des Dibenzhydrazids und Benzamids 303

Ferd. Henrich: Über zwei Modifikationen des α-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers 313

Seite

Ferd. Henrich und F. Schierenberg: Über Derivate des 2-Amido-5-äthoxyphenols 325

Ferd. Henrich und H. Eisenach: Über dis Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcinmonomethyläther . 332

A. Ladenburg und W. Herz: Über die Benzylimide der Äpfelsäure 342

Achtes Heft.

(8. Oktober 1904.)

Aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färberei-Technik der Technischen Hochschule zu Dresden.

Hans Th. Bucherer: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amido- und Hydroxylverbindungen. 2. Mitteilung 345

Ferd. Henrich und F. Schierenberg: Über ein Oxydationsprodukt des Amidoorcinmonomethyläthers $C_6H_2(\overset{1}{O}H)(\overset{2}{N}H_2)(\overset{3}{C}H_3)(\overset{5}{O}CH_3)$ 365

Julius Tröger und Franz Volkmer: Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf arylthiosulfonierte Acetessigester 375

Neuntes Heft.

(26. Oktober 1904.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

R. Stollé: Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen.

XV. Abhandlung. 46. E. Münch: Über die Metallverbindungen der Aldehyd- und Keton-Kondensationsprodukte der Säurehydrazide und ihr Verhalten gegen Säurechloride und Jod . 393

XVI. Abhandlung. 47. W. Kind: Über Diazole und Bisdiazole 423

XVII. Abhandlung. 48. W. Münch und W. Kind: Diphenylosotetrazin und Diphenylosotriazol . 433

Julius Tröger und Franz Volkmer: Über die Einwirkung von äthylxanthogensaurem Kalium auf monohalogensubstituierte Fettsäuren sowie Fettsäurederivate 441

Zehntes und elftes Heft.

(21. November 1904.)

Seite

O. Hesse: Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile 449

Wilhelm Vaubel: Über die Beziehungen zwischen den Größen der Molekularkomplexe und den Ausdehnungskoëffizienten in den verschiedenen Aggregatzuständen . 503

Ph. Malkomesius und R. Albert: Studien über Humussäuren 509

Gustav Heller: Über die Konstitution des Anthranils . 516

Zwölftes Heft.

(10. Dezember 1904.)

Daniel Lagerlöf: Thermochemische Studien. (Schluß) . 521

Ernst von Meyer: Zur Kenntnis dimolekularer Nitrile. (Vorläufige Mitteilung) 560

O. Hesse: Berichtigung 561

Register 562

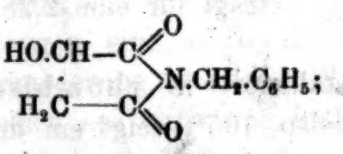
Über die Benzylmalimide von Giustiniani;

von

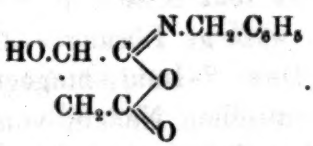
O. Lutz.

Die Benzylmalimide der Äpfelsäure wurden zuerst von Giustiniani[1]) dargestellt und näher studiert. Er erhielt beim Erhitzen von saurem äpfelsauren Benzylamin auf 200° bis 210° zwei optisch aktive isomere Imide. Von diesen beiden Verbindungen besitzt das niedrig schmelzende „β-Imid" in Wasser ein doppelt so hohes Drehungsvermögen, als das hochschmelzende „α-Imid". Über die Art der Isomerie konnte der italienische Chemiker nichts Bestimmtes angeben, obgleich er geneigt war, einer Strukturisomerie, in der Art der folgenden, den Vorzug zu geben:

I.



II.



„Das hohe Interesse, den jeder Fall von Isomerie besitzt, bei dem es sich um Anwesenheit eines asymmetrischen „N-Atoms" handelt," hat Ladenburg und Herz[2]) veranlaßt, die Untersuchungen von Giustiniani nachzuprüfen. Sie sind dabei, von reinem Material ausgehend, zu dem Resultat gelangt, daß nur das hochdrehende Imid existiert, das niedrigdrehende hingegen ein Gemisch aus dem hochdrehenden und dem racemischen darstellt, welch letzteres sich bei der Reaktion infolge der hohen Temperatur gebildet haben müsse.

---

[1]) Gaz. Chim. Ital. **22**, I, 169 (1892); **23**, I, 173 (1893).

[2]) Ber. **30**, 1582 (1897).

Die wenigen experimentellen Daten, welche sie angeben, sind jedoch nicht eindeutig und genügen keinesfalls, um die zahlreichen und zum Teil anscheinend sorgfältig ermittelten Angaben von Giustiniani einwandsfrei zu widerlegen. Es war ihnen das schon deshalb nicht möglich, weil sie nach derselben Methode und mit denselben Mitteln, wie der italienische Chemiker, arbeiteten. Eine Gegenüberstellung der hauptsächlichsten Resultate desselben und der Ergebnisse der Arbeit von Ladenburg und Herz läßt das unschwer ersehen.

Giustiniani laugt die Zersetzungsprodukte des auf 200° bis 210° erhitzten sauren Malats mit heißem Wasser aus und erhält das schwer lösliche α-Imid hauptsächlich in den ersten Fraktionen, das leichter lösliche β-Imid aus den Mutterlaugen. Nach weiterer Reinigung durch Kristallisation erhält man das erstere in Form von kristallinischen, monoklinen Flittern vom Schmelzp. 114°. Es löst sich in heißem Wasser, Eisessig, Essigsäureanhydrid, wenig in Benzol, läßt sich beim Erhitzen auf 200°—210° ohne Wasserabspaltung, also Zersetzung, sublimieren und gibt mit wäßrigem Kalihydrat in der Kälte eine Benzylmalamidsäure, $C_7H_7NH.CO.CH_2.CH(OH).COOH$, vom Schmelzp. 132°, in der Hitze Benzylamin und Äpfelsäure. Mit Acetylchlorid resultiert ein Acetylderivat vom Schmelzpunkt 90°, mit Benzoylchlorid (bei 160°—170°) ein Benzoylderivat vom Schmelzp. 100°. $[\alpha]_D$ beträgt für eine 2,280prozent. wäßrige Lösung $-24{,}32°$.

Das β-Imid hingegen kristallisiert in rhombischen, prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 105°, zeigt ein dem α-Imid qualitativ ähnliches Verhalten gegen Solventien und sublimiert, auf 200°—210° erhitzt, nicht unzersetzt, sondern zerfällt zum Teil in Wasser und Benzylfumarimid unter gleichzeitiger Bildung eines amorphen Kondensationsprodukts. Mit wäßrigem Alkali in der Kälte entsteht dieselbe Benzylmalamidsäure, wie beim α-Imid, in der Hitze ebenfalls Benzylamin und Äpfelsäure. Acetylchlorid erzeugt ein Acetylderivat vom Schmelzp. 102°, Benzoylchlorid eine Benzoylverbindung vom Schmelzp. 122°. $[\alpha]_D$ beträgt in Wasser $-48{,}15°$ für C = 2,555 %.

Trotzdem nun Ladenburg und Herz die Versuche von Giustiniani unter den von demselben angegebenen Be-

dingungen und mit Benutzung einer nach Schneider[1]) gereinigten Äpfelsäure kontrollierend wiederholten, erhielten sie doch Resultate, welche von denen Giustinianis gänzlich abweichen: das hochdrehende β-Imid zeigt einen Schmelzp. 102° (nach Giustiniani 105°) und eine bedeutend geringere Löslichkeit. — Das α-Imid vom Schmelzp. 114° konnten sie überhaupt nicht darstellen; beim fortgesetzten Umkristallisieren stieg zwar der Schmelzpunkt auf 110°—112°, das Drehungsvermögen aber nahm bis auf $^1/_3$ des ursprünglichen Wertes ab. Aus diesen Versuchen schlossen sie, daß nur das β-Imid existiert, das α-Imid hingegen ein Gemisch desselben und der inaktiven Verbindung sei. Sie stützten ihre Behauptung durch Verseifungsversuche mit Barythydrat.

Die Imide lassen sich durch diese Base bei 105°—110° leicht in Äpfelsäure und Benzylamin aufspalten. Während nun aus dem β-Imid eine aktive Äpfelsäure, bezw. ein Ammoniumhydromalat von normalem Drehungsvermögen zu gewinnen war, erhielten die Verfasser aus den niedrigst drehenden Imid-Fraktionen nur inaktive Produkte.

Hierzu läßt sich von vornherein bemerken, daß 1. diesen Versuchen ungezwungen die entgegengesetzte Deutung zu geben ist, daß also nach ihnen zwei stereoisomere oder strukturisomere Imide nach Giustiniani sehr wohl existieren könnten; das eine von ihnen (β-Imid) gibt unter den angeführten Bedingungen eine aktive Äpfelsäure, das zweite (α-Imid) unter Racemisierung inaktive. Wäre das niedrig drehende Imid ein Gemisch aus aktiv und inaktiv, so sollte man nach der Verseifung durch Barythydrat, den Zahlen der Autoren gemäß, kein völlig inaktives Ammoniumhydromalat, sondern ein solches von etwa $^1/_7$ der Drehung des aktiven Produktes, also mindestens 0,18° erhalten (für eine 19,49 prozent. Lösung des Hydromalats aus dem β-Imid wurden von Ladenburg und Herz 1,324° gefunden). Ein solcher Winkel hätte der Untersuchung kaum entgehen können; zudem wäre leicht eine Steigerung der Drehungsgröße durch eines der hierfür bekannten Mittel zu bewerkstelligen gewesen. — 2. Der niedrigere Schmelzpunkt des β-Imids von Ladenburg und Herz

[1]) Ann. Chem. 207, 263 (1881).

(102° gegen 105° von Giustiniani) deutet auf Unreinheit ihres Produktes. — 3. Ladenburg und Herz unterlassen es vollkommen, die übrigen Angaben und Argumente, welche Giustiniani zu Gunsten der Existenz zweier aktiver Imide anführt, zu widerlegen, wie das verschiedene Verhalten beim Erhitzen, die Existenz von je zwei Acetyl- und Benzoylderivaten, vor allem die kristallographische Charakteristik usw.

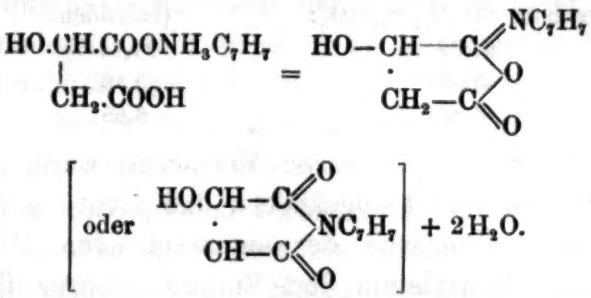
Die angeführten Gründe ließen es angezeigt erscheinen, sowohl die Arbeit von Giustiniani, als auch diejenige von Ladenburg und Herz einer experimentellen Kritik zu unterziehen. Ich hatte umsomehr Aussicht, die Frage nach der Existenz oder Nichtexistenz von zwei Benzylmalimiden einwandsfrei zu beantworten, als es mir inzwischen gelungen war, ein neues, leicht darstellbares Ausgangsmaterial in den optisch isomeren Benzylmalamidsäuren aufzufinden. Dieselben gehen beim Erhitzen glatt in die entsprechenden Benzylmalimide über. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, leicht zum inaktiven Imid und den reinen aktiven Isomeren zu gelangen und diese mit den nach Giustiniani dargestellten Produkten zu vergleichen. Hierbei leisteten die von H. W. Bakhuis Roozeboom[1]) auf Grund der Phasenregel aufgestellten Gesetzmäßigkeiten über die Löslichkeit und die Schmelzpunkte von Gemischen optisch isomerer Verbindungen vorzügliche Dienste.

Versuche zur Darstellung des α- und β-Imids nach Giustiniani.

Behufs Darstellung der beiden Imide wurde eine ganze Reihe von Versuchen angestellt, welche ich mit größeren oder kleineren Abweichungen in der Art des nachfolgend beschriebenen ausführte: Als Ausgangsmaterial diente einerseits reine, im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknete Äpfelsäure von Kahlbaum, andererseits durch fraktionierte Destillation gereinigtes Benzylamin von derselben Firma. Es wird zunächst saures äpfelsaures Benzylamin in der Weise gewonnen, daß man die entsprechenden Mengen in Methylalkohol als Lösungsmittel zusammenbringt. Das ausfallende

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 28, 494 (1899).

Kristallpulver wird filtriert und sorgfältig getrocknet. Die Verluste sind bei Verwendung einer nicht zu großen Menge von Methylalkohol gering. Das saure Salz erhitzt man hierauf im Ölbad etwa 2 Stunden lang auf 200°—210°. Nach Giustiniani geht hierbei die Reaktion vor sich:



Dem überdestillierenden Wasser sind stets basische Substanzen beigemengt. Die kristallinisch erstarrende braune Schmelze wird mit heißem Wasser behandelt, in dem sie sich zum großen Teil löst. Beim Abkühlen der Lösung fallen zunächst Nadeln vom Schmelzp. 102°—103° als erste Fraktion aus; weitere Fraktionen geben ein ähnliches Produkt von etwas höherem oder niedrigerem Schmelzpunkt. Als in Wasser nicht lösliche Substanz bleiben sirupöse, bräunliche Massen zurück. Alle kristallinischen Produkte wurden einer sorgfältigen systematischen Fraktionierung unterworfen, wobei, dem hochdrehenden β-Imid entsprechend in einigen Fällen, auch Verbindungen vom Schmelzp. 104°—105° resultierten.[1]) Ein Präparat vom Schmelzp. 114°, welches dem α-Imid des italienischen Chemikers entspricht, war nicht zu erhalten.

Weitere Versuche, bei denen die Erhitzungsdauer von $^1/_2$—4 Stunden, die Erhitzungstemperatur von 160°—200° variierten, im Kohlensäurestrom, ohne denselben und im Vakuum unter Absaugen des Reaktionswassers, mit gewöhnlicher und gereinigter Äpfelsäure gearbeitet wurde, gaben qualitativ die gleichen Resultate.

Verschiedene Fraktionen vom Schmelzp. 102° bis hinauf zu 105° und 108° wurden einer Kontrolle ihrer Zusammensetzung unterworfen; alle stimmten befriedigend auf die Imid-

[1]) Bei nachheriger Verwendung von Methylalkohol als Kristallisationsmittel.

formel. So gab z. B. eine Fraktion vom Schmelzp. 104°—105° die folgenden Resultate:

0,2000 g Substanz gaben 0,4726 g CO_2 und 0,0984 g H_2O.

N nach Kjeldahl: auf 0,7688 g Substanz verbraucht 14,61 ccm n/4 Schwefelsäure.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_3$:	Gefunden:
C	64,39	64,44 %
H	5,36	5,46 „
N	6,82	6,65 „.

Für eine weitere Serie von Versuchen wurden die Versuchsbedingungen derart abgeändert, daß nicht das reine saure Malat, sondern Gemische der entsprechenden Mengen von Äpfelsäure und Benzylamin dem Einfluß höherer Temperatur ausgesetzt wurden. Auch variierte ich vielfach in bezug auf die Temperatur, den Druck usw. Das Resultat war im allgemeinen dasselbe, wie bei der ersten Versuchsreihe. Nur konnten weitere Nebenprodukte isoliert werden. Neben Imidfraktionen vom Schmelzp. 102° aufwärts bis 104,5°, wurden kleine Mengen eines solchen vom Schmelzp. 108° (unscharf) isoliert. Auch eine Fraktion vom Schmelzp. 114° gewann ich, dieselbe war jedoch in ein Imid vom Schmelzp. 104°—105° und eine nicht identifizierte Substanz vom Schmelzp. 175° zu zerlegen. Sowohl bei der ersten, als der zweiten Versuchsreihe entstanden geringe Mengen von Äpfelsäuredibenzylamid (vgl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 2123), welches leicht an seiner charakteristischen Kristallform, seinem Schmelzpunkt und optischen Drehungsvermögen zu erkennen ist. Imidfraktionen vom Schmelzp. 114° waren in keinem Fall zu erhalten.

Von der berechtigten Annahme ausgehend, daß dem reinsten „β-Imid“ die höchste Drehung entsprechen muß, unterwarf ich mehrere der charakteristischsten und durch die Analyse auf ihre Zusammensetzung geprüften Imidfraktionen der polarimetrischen Untersuchung in absolutem Äthylalkohol bei 18°.

I. Imidfraktion vom Schmelzp. 102°—103°:
für $c = 2$ und $l = 2$ ist $\alpha_D = -1{,}72°$; $[\alpha]_D = -43{,}00°$.

II. Imidfraktion vom Schmelzp. 103°—104° (unscharf):
für $c = 2$ und $l = 2$ ist $\alpha_D = -1{,}78°$; $[\alpha]_D = -44{,}50°$.

III. Imidfraktion vom Schmelzp. 104°—105° (unscharf

für $c = 2$; $l = 2$ ist $\alpha_D = -2{,}09$; $[\alpha]_D = -53{,}25°$;
für $c = 5$; $l = 2$ ist $\alpha_D = -5{,}11$; $[\alpha]_D = -51{,}10°$.

Die letzte Fraktion stellt also das reinste „β-Imid" vor. Ein weiteres fraktioniertes Kristallisieren aus heißem Wasser gab keine besseren Resultate, und da hierbei einerseits die Verluste durch Umwandlung der Imide in nicht kristallisierende Schmieren recht groß sind, andererseits die Mutterlaugen allmählich sauer werden, weil Verseifung der Benzylmalimide zu Benzylmalamidsäuren eintritt (in geringem Maße allerdings), so mußte es auch unterlassen werden.

Aus den vorliegenden Daten geht hervor, daß beim Erhitzen von saurem äpfelsauren Benzylamin unter den verschiedensten Bedingungen als Hauptprodukte Gemische von Benzylimiden entstehen. Jedoch läßt sich im Gegensatz zu Giustiniani durch fraktionierte Kristallisation nur eine Verbindung in annähernd reiner Form erhalten, das sogenannte β-Imid. Ein α-Imid war nicht zu isolieren. Ferner folgt, daß Ladenburg und Herz ein reines „β-Imid" nicht in den Händen hatten, sondern nur ein Gemisch, wie ein Vergleich der Schmelzpunkte (104°—105° gegen 102°) und des optischen Drehungsvermögens erweist und auch im Verlauf der Arbeit anderweitig erhärtet wurde.

Verwendung der Benzylmalamidsäuren als Ausgangsmaterial zur Darstellung reiner optisch isomerer Benzylmalimide (β-Imide).

Auf dem bisher eingeschlagenen Wege war die Frage nach der Existenz oder Nichtexistenz eines α-Benzylimids nicht zu entscheiden; auch sprechen manche Anzeichen dafür; daß das oben beschriebene Imid vom Schmelzp. 104°—105° und ebenso das „β-Imid" von Giustiniani nur annähernd reine Individuen darstellen. Es mußte also versucht werden, auf andere Weise das Ziel zu erreichen.

Wenn beim Erhitzen des l-äpfelsauren Benzylamins zwei isomere l-Benzylmalimide resultieren, so ist anzunehmen, daß aus der racemischen Verbindung ebenfalls zwei entsprechende inaktive Benzylmalimide entstehen müssen. Ist das letztere

nicht der Fall, so könnte auch auf die Existenz von nur einer aktiven Verbindung, des sogenannten β-Imids, geschlossen werden, und die übrigen Imidfraktionen wären Gemenge desselben mit dem inaktiven Imid und nicht mit dem α-Imid von Giustiniani. Die r-Äpfelsäure ist als Ausgangsmaterial ihrer schwierigen Zugänglichkeit wegen nicht zu benutzen. Es wurde deshalb die r-Benzylmalamidsäure, $COOH.CH(OH).CH_2.CO.NHC_7H_7$, gewählt, welche aus den Halogenbernsteinsäuren und Benzylamin in zweifellos reiner Form entsteht. Sie geht bei zweistündigem Erhitzen auf 150° im Vakuum unter Abscheidung von einem Molekül Wasser in das r-Benzylmalimid über. In heißem Wasser löst sich die Schmelze unter Hinterlassen kleiner Mengen eines braunen Sirups. Beim Erkalten fallen farblose Kriställchen aus, deren Schmelzpunkt 115° ist. Derselbe läßt sich durch Umkristallisieren auf 118° steigern. Die Ausbeute beträgt ca. 70% an reinem Imid.

0,2000 g Substanz gaben 0,4732 g CO_2 und 0,0970 g H_2O.
0,7688 g Substanz erforderten 14,81 ccm $n/4$ Schwefelsäure.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3N$:	Gefunden:
C	64,39	64,53 %
H	5,36	5,44 „
N	6,82	6,73 „.

Das Molekulargewicht wurde nach der ebullioskopischen Methode[1]) in Aceton als Lösungsmittel bestimmt.

L	*s*	*Δ*	*M* gef.	*M* ber.
16,05 g	0,3566	0,190°	212	205
16,05 g	0,5076	0,270°	201,5	205

Steigert man die Reaktionstemperatur beim Erhitzen der r-Benzylmalamidsäure auf 200° und arbeitet bei gewöhnlichem Druck, so erhält man qualitativ dasselbe Resultat.

In allen Fällen lag anscheinend nur ein einziges einheitliches Produkt und kein Gemisch vor. Um das mit Sicherheit zu konstatieren, wurde zunächst das inaktive Imid vom Schmelzp. 118° mit der berechneten Menge Benzoylchlorid am Rückflußkühler auf 160°—170° im Ölbad $1^1/_2$ Stunden

[1]) Wegen der Bezeichnungen vergl. Ostwald-Luther, Physikochemische Messungen, S. 306 (1902).

lang erhitzt und weiterhin der Versuch mit dem Rohprodukt vom Schmelzp. 115° wiederholt. In beiden Fällen erhielt ich das i-Benzoylbenzylmalimid,

$$CO.CHO(OCC_6H_5).CH_2.CO.NC_7H_7,$$

in fast theoretischer Ausbeute. Es kann aus Methylalkohol umkristallisiert werden und resultiert dann in kleinen, weißen Nädelchen vom Schmelzp. 100°—101°. In Wasser ist es unlöslich, in heißem Methylalkohol, Aceton und Benzol leicht löslich.

0,2000 g Substanz gaben 0,5776 g CO_2 und 0,0858 g H_2O.

N nach Kjeldahl: 0,7688 g Substanz erforderten 10,18 ccm $n/4$ Schwefelsäure.

	Berechnet für $C_{18}H_{15}O_4N$:	Gefunden:
C	69,90	70,58 %
H	4,85	4,76 „
N	4,52	4,70 „.

Das Molekulargewicht[1]) wurde nach der kryoskopischen Methode in Benzol bestimmt.

L	s	Δ	M gef.	M ber.
15,73 g	0,1814	0,191°	316,1	309

Es findet also eine vollständige Spaltung des Racemkörpers statt.

Erhitzt man die d-Benzylmalamidsäure in gleicher Weise, wie die racemische Säure, so erhält man das β-Imid von Giustiniani nach einmaliger Kristallisation in reinster Form. Es bildet rhombische, prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 105°. Das spezifische Drehungsvermögen beträgt in reinem Äthylalkohol bei 18°, für $c = 2$, $+ 58{,}67°$. Diese Eigenschaften, sowie die Löslichkeit bleiben bei weiterer Kristallisation konstant. Es entsteht also unter diesen Umständen und bei dem verwendeten Ausgangsmaterial nur ein Imid und kein Gemisch von isomeren Verbindungen.

Einige weitere Versuche unter Abänderung der Temperaturbedingungen (von 150°—200°) und der Erhitzungsdauer (von $1^1/_2 - 3$ Stunden) ergaben dasselbe qualitative Resultat; nur die Ausbeute schwankte; sie betrug günstigenfalls bis zu 80 % der Theorie.

[1]) Die Bezeichnungen s. Ostwald-Luther, Physik.-chem. Messungen, S. 295 (1902.)

0,2000 g Substanz gaben 0,4758 g CO_2 und 0,0987 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3N$:	Gefunden:
C	64,39	64,84 %
H	5,36	5,46 „ .

Das Molekulargewicht wurde nach der Siedemethode in Aceton bestimmt.

L	*s*	*Δ*	*M* gef.	*M* ber.
14,03 g	0,3175	0,180°	216,3	205
14,03 g	0,4865	0,280°	212,9	205
14,03 g	0,6264	0,372°	206,5	205

In gleicher Weise ist ein links drehendes Imid von denselben Eigenschaften aus l-Benzylmalamidsäure zu gewinnen.

Vergleicht man das Drehungsvermögen dieses d-Imids mit demjenigen aus äpfelsaurem Benzylamin vom Schmelzpunkt 104°—105° ($[\alpha]_D$ beträgt für dasselbe unter gleichen Bedingungen wie oben, — 53,25°), so ist leicht zu ersehen, daß trotz des gleichen Schmelzpunktes die letztere Verbindung nicht vollständig rein, d. h. frei von r-Imid, ist. Noch weniger ist es die Imidfraktion vom Schmelzp. 102° ($[\alpha]_D = -43{,}00$), welche etwa dem β-Imid von Ladenburg und Herz entspricht. Man muß somit annehmen, was auch später durch die Löslichkeitskurve bestätigt wird, daß eine Isolierung des hoch drehenden reinen „β-Imids“ aus dem Imidgemisch durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser nicht zu erlangen ist.

Die absolute Reinheit des d-Imids (β-Imids) aus d-Benzylmalamidsäure konnte, außer durch die Unveränderlichkeit einiger physikalischer Konstanten, noch in mehrfacher Weise nachgewiesen werden.

Die in der oben zitierten Abhandlung beschriebene d-Benzylmalamidsäure kann, was außer allem Zweifel steht, als völlig reines Individuum angenommen werden. Sie gibt, wie oben gezeigt, beim Erhitzen ein anscheinend einheitliches d-Imid (β-). Dieses läßt sich nun bei vorsichtigem Behandeln mit wäßrigem Alkali in der Kälte (1 Mol. auf 1 Mol.) und Ansäuern mit der theoretischen Menge von Salzsäure beinahe quantitativ in das reine Ausgangsmaterial zurückverwandeln. Aus niedriger drehenden Imidfraktionen, wie sie beim Erhitzen von saurem äpfelsauren Benzylamin erhalten werden, resultieren stets Benzylmalamidsäuren von geringeren, als dem normalen

Drehungsvermögen, also offenbar Gemische der aktiven mit der racemischen Säure. Derartige Gemische, auch künstlich aus den reinen Verbindungen komponiert, gehen umgekehrt in Imidgemische über, welche den aus l-äpfelsaurem Benzylamin dargestellten sehr ähnlich sind, und aus denen durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser reine Individuen, z. B. das „β-Imid“ ebenfalls nicht isoliert werden können. Man muß hieraus folgern, daß das Alkali beim Verseifen der Imide unter den bezeichneten Bedingungen in keiner Weise racemisierend oder isomerisierend wirkt und daß das d-Imid, in dem bezeichneten natürlichen Konnex zu der reinen d-Benzylmalamidsäure stehend, selbst rein ist.

Belege: 2 g reines d-Benzylmalimid, in der bezeichneten Weise zunächst mit Alkali, alsdann mit Säure behandelt, geben etwa 1,8 g Benzylmalamidsäure vom

$$[\alpha]_D = + 14{,}28^\circ \text{ (soll } 14{,}32^\circ\text{) für } c = 2{,}5$$

in Methylalkohol als Lösungsmittel. $T = 18^\circ$.

$$[\alpha]_D = + 14{,}37 \text{ für } c = 2.$$

Verseifung der Imidfraktion vom Schmelzp. 103°—104° und $[\alpha]_D = - 44{,}50^\circ$:

$$[\alpha]_D = - 10{,}9^\circ \text{ für } c = 2.$$

Eine l-Benzylmalamidsäure vom $[\alpha]_D = - 11{,}8^\circ$ (soll 13,6°—13,8°) für $c = 5$ in Methylalkohol gibt beim Erhitzen ein Imidgemisch vom

$[\alpha]_D = - 52{,}8^\circ$ (reines Imid = 58,67°) für $c = 2$ in Äthylalkohol.

Ein weiterer Beweis für die Einheitlichkeit und Reinheit des aus d-Benzylmalamidsäure dargestellten d-Imids ist auch leicht in folgender Weise zu liefern. Behandelt man es mit Benzoylchlorid in der bei dem inaktiven Imid bezeichneten Weise, so erhält man das d-Benzoylbenzylmalimid in reiner Form nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 126°—127° (nicht 122° nach Giustiniani). Es ist in denselben Solventien löslich, wie das inaktive Produkt. $[\alpha]_D$ beträgt für $c = 2$ in reinem Aceton + 24,7°.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl:

1,1585 g Substanz erfordern 14,76 ccm $n/4$ H_2SO_4.

	Berechnet für $C_{18}H_{15}O_4N$:	Gefunden:
N	4,52	4,46 %.

Das Molekulargewicht wurde nach der kryoskopischen Methode in Benzol bestimmt:

M gef.	*M* ber.
284	309
300,1	309.

Beim Benzoylieren des nicht ganz reinen l-Imids vom Schmelzp. 104°—105° wurde durch fraktionierte Kristallisation aus Methylalkohol ebenfalls das reine Benzoylbenzylmalimid, der optische Antipode der d-Verbindung, vom Schmelzp. 126° bis 127° und $[\alpha]_D = -24{,}5°$ in Aceton ($c = 2$) erhalten neben geringen Mengen eines inaktiven Produktes vom Schmelzp. 99°. Um dieses letztere näher zu studieren, wurde der Benzoylierungsversuch mit dem früher erwähnten Imidgemisch vom Schmelzp. 108° wiederholt. Man erhält zunächst beim Kristallisieren aus Methylalkohol 3 Fraktionen von den Schmelzpunkten 123°—124°, 122°—123° und 99°—100°; dieselben zerfallen bei systematischer Kristallisation aus demselben Lösungsmittel leicht in das l-Benzoylbenzylmalimid vom Schmelzp. 126°, und ein Produkt vom Schmelzp. 100°—101°, das in allen Eigenschaften identisch mit dem inaktiven Benzoylbenzylmalimid ist.

Durch diese Versuche ist ebenfalls die Frage nach der Existenz oder Nichtexistenz des α-Imids zu beantworten. Es bildet sich unter allen Umständen nur ein aktives Benzylimid, das sogenannte „β-Imid". Die Imidgemische, welche beim Erhitzen des sauren Benzylaminsalzes der Äpfelsäure entstehen, setzen sich nicht aus zwei aktiven isomeren Imiden (α- und β-) zusammen, sondern aus einem l-Imid (β-) und dem inaktiven Imid, denn beim Benzoylieren derartiger Gemische erhält man nur die leicht trennbaren Benzoylderivate des reinen l-Imids und des inaktiven Imids.

Das α-Benzoylbenzylmalimid Giustinianis vom Schmelzpunkt 100° ist identisch mit dem oben beschriebenen inaktiven Benzoylbenzylmalimid.

Ein weiterer Beweis für die Nichtexistenz des α-Imids von Giustiniani ließ sich auch durch die folgenden Versuche erbringen. Zu einem Imidgemisch vom $[\alpha]_D = -48{,}75°$ ($c = 2$), welches eine Fraktion des beim Erhitzen von l-äpfelsaurem

Benzylamin erhaltenen Produktes ist, wurde zunächst unter der Voraussetzung, daß es aus einem Gemenge von reinem l-Imid (β-Imid) und inaktivem Imid (β-Imid) bestehe, eine berechnete Menge von reinem d-Imid hinzugefügt, welche genau dem polarimetrisch ermittelten Gehalt des Imidgemisches an l-Imid entspricht. Hierauf unterwarf ich das Ganze einer fraktionierten Kristallisation. Alle Fraktionen waren inaktiv, zeigten die Eigenschaften des inaktiven Benzylmalimids und gaben mit Benzoylchlorid quantitativ das inaktive Benzoylbenzylmalimid. Bestände das obige linksdrehende Imidgemenge nach Giustiniani aus einem hochdrehenden „β-Imid“ und einem „α-Imid“ von geringerer Aktivität und Löslichkeit, so würde das Gemisch nach Hinzugabe des reinen d-Imids, das dem β-Imid von Giustiniani ungefähr entspricht, inaktives „β-Imid“, „d-β-Imid“ und „α-Imid“ enthalten; die verschiedenen Kristallfraktionen müßten also zum Teil optisch wirksam sein.

Diesen Beweisen stehen allerdings die genauen kristallographischen Daten Giustinianis für das α- und β-Imid entgegen. Durch die Liebenswürdigkeit von Prof. B. Doss, dem ich meinen verbindlichsten Dank ausspreche, gelang es, auch diesen Widerspruch zu lösen. Zur Untersuchung gelangten Kristalle von 1. d-Benzylmalimid aus d-Benzylmalamidsäure; 2. r-Benzylmalimid aus r-Benzylmalamidsäure; 3. Gemische aus beiden vom Schmelzpunkt 114° (aus 70 % aktivem und 30 % inaktivem) und 108° (aus äpfelsaurem Benzylamin). Die rhombischen Kristalle des ersten Präparates stimmten nach ihren kristallographischen Eigenschaften durchaus mit denen des β-Imids von Giustiniani überein.[1]) „Das zweite Präparat besteht aus Blättchen und Nadeln, je nach dem Lösungsmittel, aus dem umkristallisiert wird. Beide im parallel-polarisierten Licht scheinbar gerade auslöschend, im konvergenten Licht jedoch exzentrischen Austritt einer optischen Axe am Rande des Gesichtsfeldes zeigend (Blättchen), daher nicht rhombisch, sondern monoklin oder triklin. Da nun aber die hier vorliegende Substanz mit dem α-Imid von Giustiniani[2]) (Habitus und Ausbildung der Individuen,

[1]) Gazz. chim. ital. 23, I, 174—177 (1893).

[2]) Das. 23, I, 173—174. Es kristallisiert nach den Messungen von Bartolini im monoklinen System.

Glanz usw.) übereinstimmt, so unterliegt es keinem Zweifel, daß die beiden Verbindungen identisch sind." Das r-Benzylmalimid ist also monoklin gleich dem sogenannten α-Imid von Giustiniani. Die Präparate Nr. 3 konnten als Gemische des aktiven und racemischen Imids erkannt werden. Dieses gilt nach dem dargelegten auch für das α-Imid von Giustiniani.

Es erübrigt noch die Zurechtstellung einiger irrtümlicher Angaben von Giustiniani. Aus seinem α- und β-Imid erhielt er mit Alkali angeblich die gleiche Benzylmalamidsäure. Hierbei stützt er sich hauptsächlich darauf, daß beide Produkte den gleichen Schmelzpunkt haben (131°). Dieser ist in dem vorliegenden Fall für die aktiven Antipoden und die racemische Verbindung tatsächlich gleich und weicht für die Benzylmalamidsäuren aus den hier in Betracht kommenden Benzylimidgemischen nur wenig von dem Schmelzpunkt für die reinen Produkte ab.[1]) Eine quantitative Untersuchung des Drehungsvermögens oder einiger anderer physikalischer Eigenschaften würde Giustiniani über den wahren Charakter seiner Verbindungen wohl aufgeklärt haben.

Das verschiedene Verhalten des sogenannten β- und α-Imids nach Giustiniani, also des fast reinen aktiven Benzylmalimids und seiner Mischung mit dem racemischen, beim Erhitzen auf 200°—210°, schien von vornherein unwahrscheinlich. Das eine sollte unter Wasserabspaltung, das andere unzersetzt flüchtig sein. Einige im Fraktionskolben angestellte Versuche zeigten, daß ein derartiger Unterschied nicht existiert, und daß nicht nur bei der angegebenen Temperatur, sondern auch bei 220°—230° die Flüchtigkeit eine sehr minimale (Erhitzungsdauer $3^1/_2$—$4^1/_2$ Stunden), für die reine aktive, die inaktive Verbindung und für ein Gemisch beider vom $[\alpha]_D = -49°$ die gleiche ist. — Zur näheren Untersuchung reichte das geringfügige Sublimat nicht aus. Für die aktive Verbindung hat es einen Schmelzp. 103°, während das Benzylfumarimid nach Giustiniani bei 67,5° schmilzt. Der Rückstand

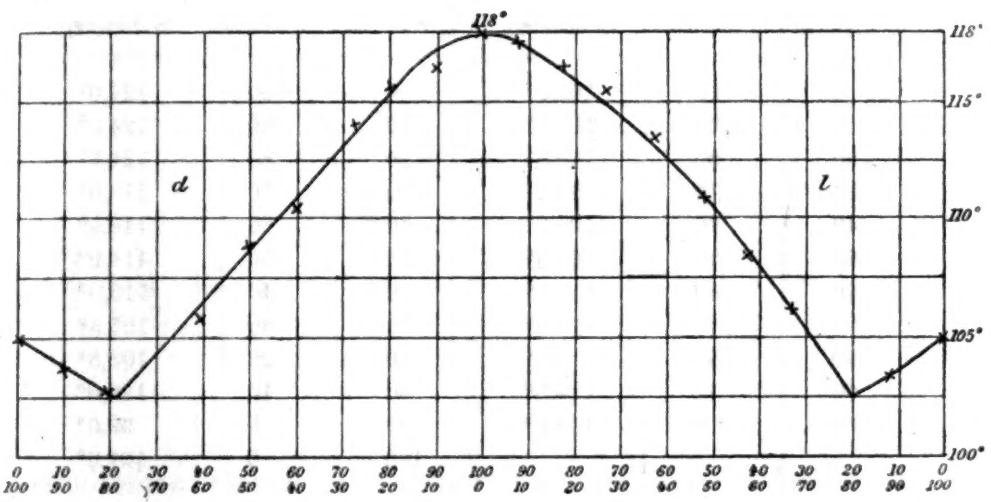
[1]) Dieses erhellt aus der Schmelzkurve, welche Centnerszwer für Gemische der optisch isomeren Benzylmalamidsäuren gibt. Ztschr. phys. Chem. 29, 715 (1899).

zeigt nach dem Umkristallisieren ein unverändertes Drehungsvermögen.

Die Schmelzkurve und die Löslichkeitskure von Gemischen der optisch isomeren Benzylmalimide.

Die Schmelz- und Löslichkeitskurven optischer Antipoden sind von Prof. Roozeboom theoretisch behandelt. Es sei auf seine Abhandlung (a. a. O.) hingewiesen.[1]) Durch die Bestimmung dieser Kurven finden manche Tatsachen, welche in den vorstehenden Zeilen beschrieben wurden, eine überraschend einfache Erklärung, so z. B. die Schwierigkeit, ja Unmöglichkeit, durch Umkristallisieren des beim Erhitzen von saurem äpfelsauren Benzylamin gewonnenen Produktes zum reinen l-Benzylmalimid zu gelangen.

Fig. 1.

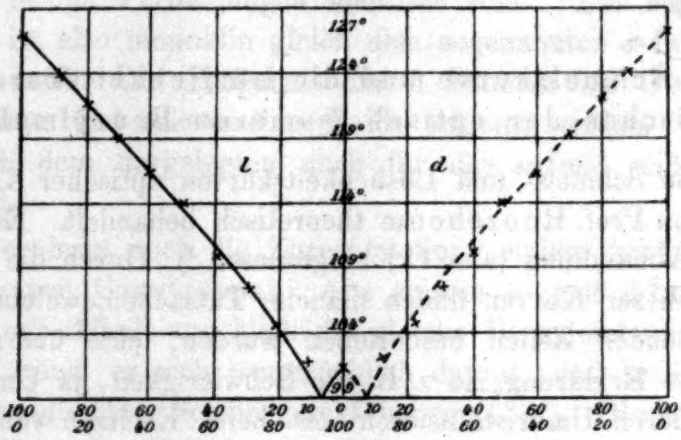


Die Schmelzkurven für die Benzylmalimide (Fig. 1) und die Benzoylbenzylmalimide (Fig. 2) deuten in beiden Fällen auf Racemie der inaktiven Verbindungen. Wir haben den zweiten Typus Roozebooms; die Kurve besteht aus drei Teilen: zwei herabsteigende Teile der Antipoden und eine Mittelkurve mit einem Maximum.

---

[1]) Vergl. auch die Arbeiten von Centnerszwer (a. a. O.) und Adriani, Ztschr. phys. Chem. 33, 453 (1900).

Fig. 2.



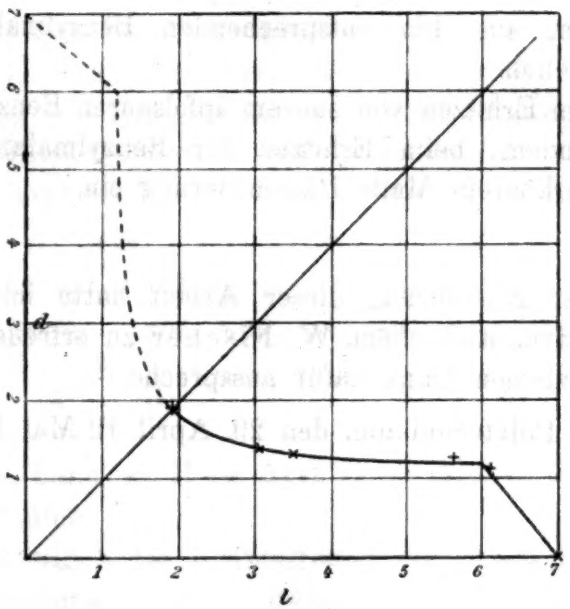
Benzylmalimid Fig. 1			Benzoylbenzylmalimid Fig. 2		
% r-Form	% d-Form	Schmelzp.	% r-Form	% l-Form	Schmelzp.
0	100	105,0°	0	100	127,0°
10	90	103,1°	10	90	124,0°
20	80	102,5°	20	80	121,5°
30	70	103,2°	30	70	119,0°
40	60	105,7°	40	60	116,5°
50	50	108,5°	50	50	114,0°
60	40	111,0°	60	40	110,0°
70	30	114,0°	70	30	107,5°
80	20	115,5°	80	20	104,5°
90	10	116,5°	90	10	102,0°
100	0	118,0°	95	5	99,0°
			100	0	101,0°

Zur Kontrolle wurde der linke Zweig der Kurve (l) aus den Schmelzpunkten von Mischungen des racemischen Imids und des l-Benzylimids vom Schmelzp. 103,5° (aus saurem äpfelsauren Benzylamin dargestellt) erhalten. Von der Schmelzkurve des Benzoylbenzylmalimids wurde experimentell nur die linke Hälfte bestimmt.

Die Löslichkeitskurve für die Benzylimide (Fig. 3) wurde in der Weise bestimmt, daß man zu einer gesättigten wäßrigen Lösung des Linksisomeren wechselnde Mengen der racemischen Verbindung und umgekehrt zu einer gesättigten Lösung der

letzteren wechselnde Mengen des Linksisomeren hinzufügte (Roozeboom, a. a. O.). Nach der Einstellung des Gleichgewichts (beständiges Durchmengen der Flüssigkeit) wurden zunächst geeignete Mengen der Lösung (15—20 ccm) zur Bestimmung des Gesamtgehalts entnommen. Diese geschah durch Eintrocknen im Exsikkator bis zum konstanten Gewicht. Die Proben löste ich hierauf in absolutem Alkohol, füllte auf ein bestimmtes Volum auf und bestimmte das Drehungsvermögen. Nach vorläufiger Ausrechnung des aktiven Bestandteils in den Gemischen, wurden parallel Proben vom

Fig. 3.



ermittelten Gehalt an aktiver und inaktiver Substanz abgewogen, in Alkohol gelöst und das jeweilig ermittelte spezifische Drehungsvermögen der genauen Berechnung des aktiven Isomeren zugrunde gelegt. Gearbeitet wurde bei 18°. Die gesättigten wäßrigen Lösungen wurden im Thermostat hergestellt. In der Fig. 3 bedeuten die fortlaufenden Zahlen an den Abszissen und Ordinaten Decigramme an l- und d-Imid in 100 ccm Wasser. — Genauere Angaben folgen anderweitig.

Die Löslichkeitskurve ist gleich der Schmelzkurve durch einen großen Umfang des racemischen Gebiets ausgezeichnet.

Zusammenfassung.

1. Beim Erhitzen von saurem äpfelsauren Benzylamin entsteht nur ein linksdrehendes Imid im Gemenge mit seinem racemischen Isomeren. Das „α-Imid" von Giustiniani existiert nicht.

2. Aus dem Imidgemenge läßt sich durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser ein reines aktives Imid nicht gewinnen. Das Imid von Ladenburg und Herz vom Schmelzpunkt 102° ist kein Individuum, sondern ein Gemisch aus l- und r-Benzylmalimid.

3. Die optisch-isomeren Benzylmalimide lassen sich in reiner Form aus den entsprechenden Benzylmalamidsäuren leicht darstellen.

4. Beim Erhitzen von saurem äpfelsauren Benzylamin tritt in bedeutendem, beim Erhitzen der Benzylmalamidsäure in kaum bemerkbarem Maße Racemisierung ein.

Bei der Ausführung dieser Arbeit hatte ich mich der Hilfe des Hrn. stud. chem. W. Fischer zu erfreuen, dem ich meinen herzlichen Dank dafür ausspreche.

Riga, Polytechnikum, den 29. April/12 Mai 1904.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

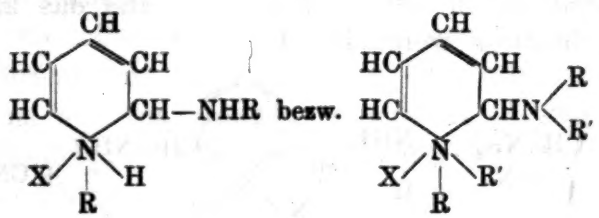
LXX. Zur Kenntnis der Pyridinfarbstoffe;

von

W. König.

II. Mitteilung.

In diesem Journal[1]) habe ich vor einiger Zeit über eine neue Klasse von Farbstoffen Bericht erstattet, die bei der Umsetzung von Halogencyanpyridin mit primären und sekundären Aminen entstehen, und für welche ich die allgemeine Konstitutionsformel:



aufgestellt habe, wo R ein Aryl, R' ein Alphyl, X ein Halogenatom bedeutet.

Hinsichtlich der Bildungsweise der neuen Farbstoffe, die bei Verwendung primärer Amine allgemein nach dem Schema:

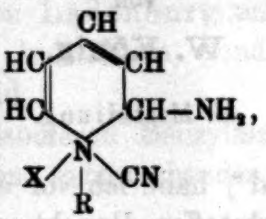
$$C_5H_5N\begin{matrix}X\\CN\end{matrix} + 2NH_2R = CN.NH_2 + C_5H_5N{-}R.NHR.HX$$

verläuft, habe ich die Vermutung ausgesprochen, daß sich zunächst Arylpyridoniumhalogenid bilde, an dessen Stickstoffdoppelbindung sich dann ein weiteres Molekül des Amins anlagere.

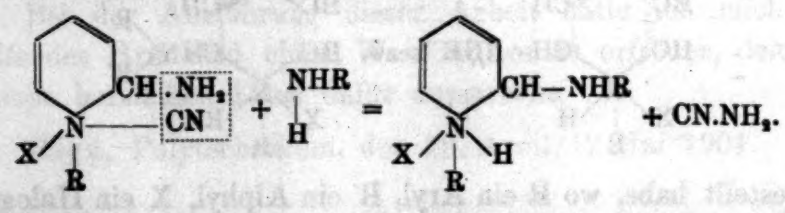
Diese Auffassung muß als irrtümlich bezeichnet werden, nachdem Versuche, die Farbstoffe aus solchen Arylpyridoniumhalogeniden (verwendet wurden Phenylpyridoniumchlorid und

[1]) Bd. 69, 105 ff.

β-Naphtylpyridoniumjodid) zu synthetisieren, ein negatives Resultat ergeben haben. Allerdings ist das Ausbleiben der Reaktion unter diesen Umständen noch kein absoluter Beweis dafür, daß die Farbstoffbildung sich nicht in der erwähnten Weise vollziehe, denn es ist wohl anzunehmen, daß die einmal gebildeten Arylpyridoniumhalogenide weit weniger reaktionsfähig in dem gewünschten Sinne sein würden, als Additionsprodukte von der allgemeinen Formel:



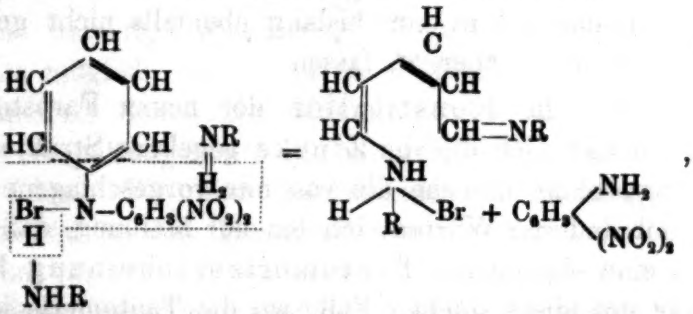
deren Auftreten man doch wohl als Zwischenphase bei der Anlagerung eines Moleküls Amin an Halogencyanpyridin annehmen müßte. Bei diesen Körpern würde ja die Stickstoffdoppelbindung schon aufgespalten sein, ehe das 2. Mol. des Amins in Reaktion treten könnte:



Tatsächlich ist jedoch die Bildungsweise der neuen Körper eine andere. Fast genau gleichzeitig mit meiner oben zitierten Publikation erschien nämlich in Ann. Chem. 330, 361 ff. eine interessante Abhandlung von Th. Zincke „Über Dinitrophenylpyridiniumchlorid und dessen Umwandlungsprodukte“, in welcher der Autor über farbige Körper berichtet, von denen er den einen durch Einwirkung von Alkali, die anderen dagegen durch Einwirkung von Aminen auf das genannte quaternäre Ammoniumsalz erhalten hat. Diese letzteren Körper sind aber identisch mit den Chlorhydraten der Basen, deren Bromhydrate die von mir gefundenen Farbstoffe repräsentieren. Selbstverständlich wird man die Bildung der neuen Verbindungen in beiden Fällen durch dasselbe Schema wiederzugeben haben, denn Halogencyanpyridin und Dinitrophenylpyridiniumchlorid sind völlig

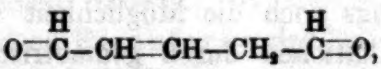
analoge Körper: bei beiden befinden sich an dem fünfwertigen Pyridinstickstoff je zwei stark negative Reste.

Dementsprechend muß auch die Quelle für den Amidstickstoff des Cyanamids einerseits und des bei der Zinckeschen Reaktion entstehenden Dinitranilins andererseits die gleiche sein. Der eben genannte Forscher stellt sich nun die Farbstoffbildung so vor, daß der Pyridinring an zwei Stellen aufgespalten wird, entsprechend dem Schema:

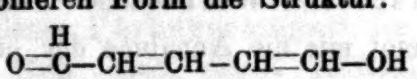


d. h. das N-Atom des Pyridins wird abgesprengt und tritt in Gestalt von Dinitranilin aus. Der resultierende Körper würde demnach eine offene, ungesättigte Kohlenstoffkette enthalten, die als Chromophor wirkt. Bei der Umsetzung des Halogencyanpyridins mit den Aminen wäre dann in obigem Schema nur der Dinitrophenylrest durch CN zu ersetzen.

Diese Auffassung der Bildungsweise erscheint mir völlig plausibel, nachdem Zincke gezeigt hat, daß der oben schon kurz erwähnte, aus Dinitrophenylpyridiniumchlorid durch Alkali entstehende rote Körper vermittelst Salzsäure unter Bildung von Dinitranilin aufgespalten werden kann, wobei als zweites Produkt ein stickstofffreier Körper entsteht, der zwar nicht isoliert werden konnte, aber seinem ganzen Verhalten nach nichts weiter sein kann, als der Aldehyd der Glutaconsäure:



dem in der tautomeren Form die Struktur:



zukommen würde. Der in der sauren Lösung befindliche Körper konnte nämlich direkt mit Anilin kondensiert werden, wobei derselbe Farbstoff resultierte, der vorher durch Einwirkung von Anilin auf Dinitrophenylpyridiniumchlorid er-

halten worden war. Daß sich ein solcher Aldehyd wirklich bildet, steht mit Beobachtungen im Einklang, die ich inzwischen beim Studium des aus p-Nitranilin und Pyridinbromcyan entstehenden Farbstoffs gemacht habe. Erhitzt man nämlich diesen Körper einige Zeit mit wäßrigem Alkali, so tritt ein intensiver Geruch auf, der dem des Crotonaldehydes täuschend ähnlich ist, bei längerem Kochen aber dem nach Aldehydharz, das unter diesen Umständen ja auch entstehen müßte, Platz macht.[1]) Leider ist es mir bislang ebenfalls nicht gelungen, den Aldehyd als solchen zu fassen.

Was nun die Konstitution der neuen Farbstoffe anbelangt, so halte ich die von Zincke gegebene Strukturformel für richtig, ohne indessen die von mir vorgeschlagene aufzugeben; mit anderen Worten: ich bin der Meinung, daß es sich hier um eine eigenartige Tautomerieerscheinung handelt, und zwar um einen solchen Fall, wo die Tautomerie in wirkliche Isomerie übergeht, d. h. um einen Fall von Desmotropie im Sinne von Hantzsch und Hermann.[2]) Wie ich schon früher mitgeteilt habe und wie im folgenden noch an mehreren Beispielen gezeigt werden wird, existieren ja die neuen Körper in je zwei deutlich von einander — insbesondere auch bezüglich der Intensität ihrer Farbe — unterschiedenen Modifikationen, die wechselseitig in einander überführbar sind. Für ihre Existenz suchte ich früher[3]) eine Erklärung in dem asymmetrischen, fünfwertigen Stickstoffatom, das ja in der von mir vorgeschlagenen Ringformel vorhanden ist.

Für diese stereochemische Auffassung haben sich indessen keine Beweisgründe beibringen lassen, während das Fehlen optischer Aktivität dagegen spricht. Bei alleiniger Zugrundelegung der Zinckeschen Formel mit der offenen Kohlenstoffkette liegt allerdings noch die Möglichkeit vor, die Existenz der beiden Modifikationen durch geometrische Isomerie entsprechend der Hantzsch-Wernerschen Theorie zu erklären.

Doch erscheint mir die Annahme der erwähnten Desmo-

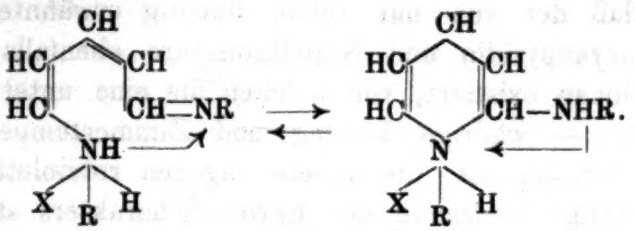
---

[1]) Dieser Geruch nach Aldehydharz wurde auch beim Behandeln einiger anderer Farbstoffe mit Alkali wahrgenommen.

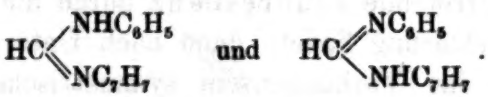
[2]) Ber. 20, 2803.

[3]) Vergl. dies. Journ. [2] 69, 121.

tropie plausibler. Dieselbe läßt sich durch folgendes Schema versinnbildlichen:



Eine derartige Wanderung des Imidwasserstoffatomes ist zweifellos möglich, da sich ja die —NHR-Gruppe in nächster Nachbarschaft des =NR-Komplexes befindet, was aus der leichten Abspaltung von Amin unter Rückbildung des Pyridinringes folgt. Die hier geschilderten Verhältnisse erinnern einigermaßen an die Tautomerieerscheinungen, die v. Pechmann bei mehreren Hydrazidinen und späterhin v. Walther[1]) bei gewissen Amidinen beobachtet hat. So konnte z. B. der letztgenannte Forscher das Methenylphenyltolylamidin in folgenden beiden scharf unterschiedenen Formen isolieren:



Die Analogie tritt hier ziemlich klar hervor; die Amidingruppierung ist ja in dem ringförmigen Körper ebenfalls enthalten. Der Unterschied ist nur der, daß infolge der besonderen Bindungsverhältnisse des Pyridinkerns die Rückwärtswanderung des Imidwasserstoffes mit einer Öffnung des Ringes verbunden sein muß; d. h. die bei Amidinen im allgemeinen sich findende „virtuelle Tautomerie“ im Sinne v. Pechmanns[2]) würde hier in „funktionelle“ übergehen.

Ein weiterer Grund, der mir für die angenommene Desmotropie zu sprechen scheint, ist die schon oben hervorgehobene verschiedene Eigenfarbe der beiden Modifikationen. Dazu kommt noch, daß in einem speziellen Falle auch ein deutlich verschiedenes Färbevermögen der letzteren zu beobachten war. Herr cand. chem. Lohse, der sich auf meine Veranlassung gegenwärtig mit dem Studium der aus

[1]) Dies. Journ. [2] 55, 41.
[2]) Vgl. Ber. 28, 877.

aromatischen Amidophenol- und Amidonaphtolsulfosäuren zu gewinnenden Farbstoffe beschäftigt, hat nämlich kürzlich gefunden, daß der von mir schon flüchtig erwähnte Körper aus Bromcyanpyridin und Naphthionsäure ebenfalls in zwei Modifikationen existiert, von welchen die eine unter gleichen Umständen — wäßrige Lösung und Zimmertemperatur — Seide gelbstichig rot, die andere dagegen rotviolett anfärbt. Eine derartige Änderung des Farbstoffcharakters steht aber im Einklang mit den oben dargelegten Anschauungen, wenn man bedenkt, daß in dem Körper mit offener, ungesättigter Kohlenstoffkette nur diese als Chromophor in Frage kommt, während in der anderen Modifikation außerdem noch die durch den Stickstoff bewirkte Ringschließung zu dem Dihydroderivat einer cyklischen, tertiären Base ein neues chromophores Element bildet.[1])

Als ultima ratio wäre endlich noch anzuführen, daß auch die zwar nicht sehr intensive, aber doch bei einigen der Farbstoffe nicht nur auf der Faser, sondern auch in der Lösung deutlich hervortretende Fluorescenz durch die gemachte Annahme ihre Erklärung findet, denn nach Untersuchungen von Hewitt[2]) ist das Vorhandensein symmetrischer Tautomerie Vorbedingung für das Auftreten von Fluorescenz. Letztere kommt nach ihm dadurch zu stande, daß der betreffende Körper in der einen Form Lichtenergie von bestimmter Wellenlänge aufnimmt und sie in der anderen Form mit veränderter Wellenlänge wieder abgibt. Diese Auffassung hat R. Meyer dahin ergänzt, daß außerdem noch die Existenz einer sogenannten „fluorophoren" Gruppe nötig sei.[3]) Eine solche ist nach dem genannten Forscher beispielsweise der im Akridin vorkommende N-haltige Ring. Derselbe Fluorophor würde aber auch in den Pyridinfarbstoffen anzunehmen sein.

Schließlich möchte ich noch mit einigen Worten des roten Produktes gedenken, das, wie oben erwähnt, Zincke durch Einwirkung von Alkali auf Dinitrophenylpyridoniumchlorid er-

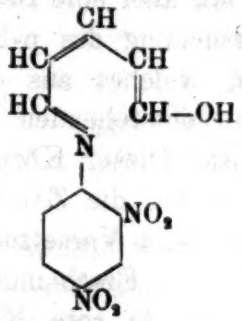
---

[1]) Vgl. meine frühere Abhandlung dies. Journ. [2] 69, 121.

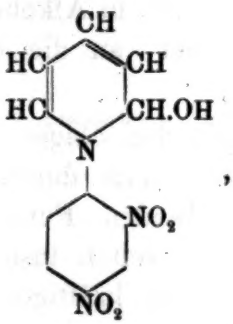
[2]) Ztschr. f. physik. Chem. 34 1 ff.

[3]) Vergl. den von R. Meyer auf der Casseler Naturforscher-Versammlung (1903) gehaltenen Vortrag über: „Fluorescenz und chemische Konstitution".

halten hat. Er nimmt in diesem Körper ebenfalls eine offene Kohlenstoffkette an und erteilt ihm demgemäß die Struktur:



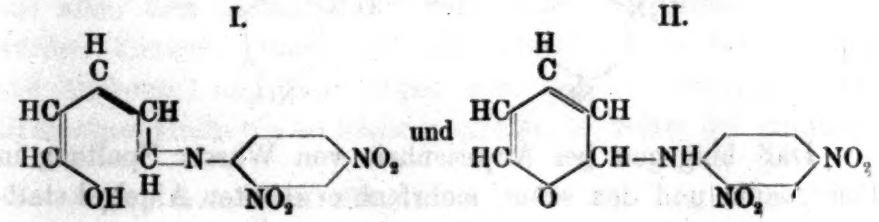
Die zunächstliegende Formel:



wonach der Körper die durch momentane Umlagerung der als primär entstanden zu denkenden Azoniumbase gebildete Pseudobase repräsentieren würde, verwirft Zincke, da der Körper nicht die Eigenschaften einer solchen zeigt, insbesondere nicht leicht wieder in das quaternäre Ammoniumsalz zurückverwandelt werden kann.

Ist diese Auffassung — was sehr wahrscheinlich ist — zutreffend, so möchte ich hervorheben, daß dann eine vollständige Analogie besteht zu den oben besprochenen Farbstoffen. Wenn aber diese in zwei desmotropen Formen auftreten, so wird man das gleiche auch von dem Alkaliprodukt annehmen und ihm dementsprechend die beiden Formeln:

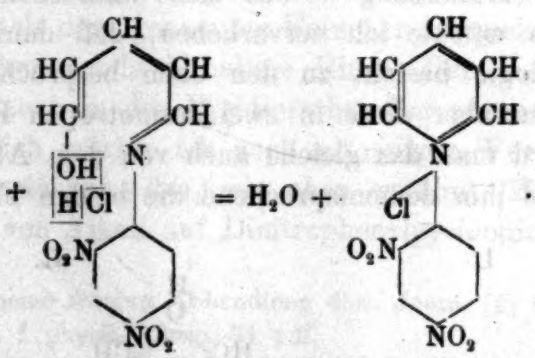
I. und II.



zuerteilen müssen. Ob indessen von dem Körper tatsächlich zwei Modifikationen existieren, ist noch nicht bekannt. Für die Tautomerie scheint mir aber eine Beobachtung zu sprechen, die ich bei der Untersuchung des p-Nitrophenylpyridoniumchlorids gemacht habe, welches aus dem aus Pyridincyanbromid und p-Nitranilin entstehenden Farbstoff leicht durch Spaltung zu gewinnen ist. Dieser Körper verhält sich in fast jeder Hinsicht genau so wie die Zinckesche Dinitroverbindung, insbesondere sind beim Versetzen seiner wäßrigen Lösung mit Alkali die gleichen Erscheinungen wie bei dieser zu beobachten. Der entstehende rote Körper, den ich leider bislang noch nicht in die kristallisierte Form überführen konnte, löst sich in Aceton und auch in Alkohol mit rosenroter Farbe und sehr schön gelbgrüner, an die des Eosins erinnernder Fluorescenz auf.

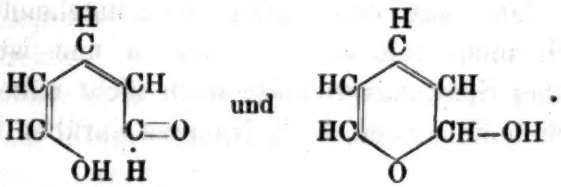
Diese ist aber nach den obigen Darlegungen einerseits durch Tautomerie, andererseits durch die Gegenwart eines Fluorophores bedingt. Beiden Forderungen entspricht die obige Doppelformel, der zweiten insbesondere dadurch, daß sie den nach R. Meyer als kräftiger Fluorophor wirkenden Pyronring enthält.

Das verschiedene Verhalten, das nach Zincke der rote Körper beim Erhitzen mit Salzsäure zeigt, je nachdem diese Wasser enthält oder nicht, erklärt sich ebenfalls leicht vermittelst der Doppelformel. Daß im letzteren Falle wieder Dinitrophenylpyridoniumchlorid entstehen muß, ist ohne weiteres aus Formel I ersichtlich:

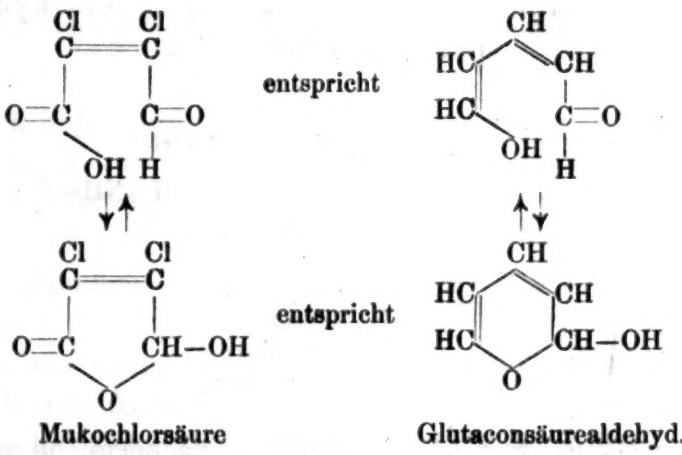


Daß hingegen bei Anwesenheit von Wasser Spaltung in Dinitranilin und den schon mehrfach erwähnten Aldehyd statt-

findet, folgt gleich gut aus Formel I und II: Allerdings würde dann der letztere tautomer sein müssen in bezug auf die beiden Formen:



Eine derartige Tautomerie wäre aber nicht im geringsten überraschend, da sie ihr vollständiges Analogon in der bei der Mukochlorsäure[1]) auftretenden besitzt, wie aus der Gegenüberstellung der bezüglichen Strukturformeln ohne weiteres erhellt:



Mukochlorsäure — Glutaconsäurealdehyd.

Nach diesen theoretischen Erörterungen soll nunmehr über einige neue, vermittels der Bromcyanpyridin-Reaktion gewonnene Farbstoffe und deren Spaltungsprodukte berichtet werden.

Aus den in der Einleitung angedeuteten Gründen erschien es zunächst von Wichtigkeit, die drei Nitraniline auf ihre Reaktionsfähigkeit zu prüfen. Es wurde gefunden, daß aus allen drei Isomeren die betreffenden Farbstoffe erhalten werden können, jedoch mit sehr verschiedener Schnelligkeit und Ausbeute; und zwar ergab sich, daß die Umsetzung mit Bromcyanpyridin um so leichter erfolgt, je weiter der Aminrest

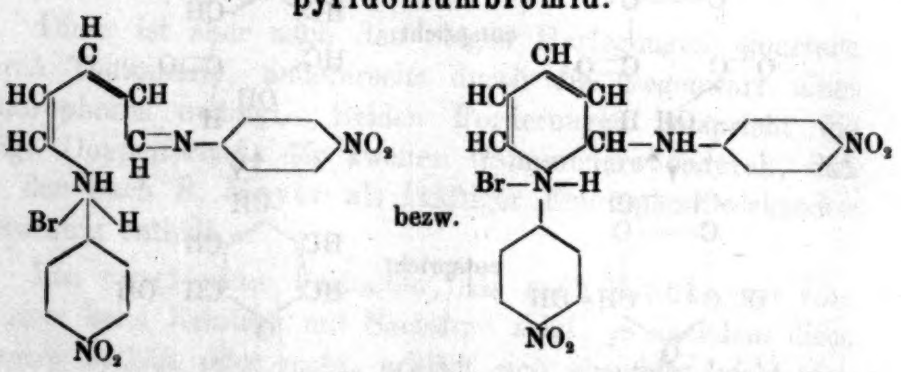
[1]) Vergl. Ann. Chem. 239, 177.

von der Nitrogruppe entfernt ist. Beim p-Nitranilin geht dementsprechend die Reaktion schnell von statten, beim Meta-Körper schon weniger schnell, und am langsamsten beim Ortho-Nitranilin. Der aus dem letzteren entstehende Farbstoff konnte noch nicht rein erhalten werden und ist auch hinsichtlich seiner Spaltungsprodukte noch nicht näher untersucht worden. Ich hoffe jedoch, bald Näheres darüber berichten zu können.

Farbstoff aus p-Nitranilin und Bromcyanpyridin.

Bromhydrat des Di-p-Nitranilids des Glutaconsäurealdehyds bezw.

α-p-Nitrophenylamino-p-Nitrophenyldihydropyridoniumbromid:



Die Darstellung ist verschieden je nachdem, ob man unter Verzicht auf gute Ausbeute sofort ein schön kristallisiertes, analysenreines Produkt haben will, oder ob man auf möglichst theoretische Ausbeute bei allerdings verminderter Reinheit des entstehenden Körpers hinzielt.

Im ersteren Falle verfährt man so, daß man in einen Erlenmeyerkolben 27,6 g (2 Mol.) p-Nitranilin in 10 ccm Pyridin und 300 ccm absolutem Alkohol auflöst, worauf man zu der auf ca. 70° erwärmten Flüssigkeit eine Lösung von 10,6 g Bromcyan in 30 ccm Eisessig nach und nach zugibt. Den tiefrot gewordenen Kolbeninhalt läßt man dann zweckmäßig in einem großen Gefäß mit heißem Wasser allmählich abkühlen. Dabei kristallisiert der neue Körper in sehr schön glänzenden, violettbraunen, unter dem Mikroskop granatrot erscheinenden Blättchen aus, die nach dem Absaugen und

Waschen mit Alkohol und Äther sogleich analysenrein sind. Sie schmelzen bei 149° und lagern sich beim Stehen mit etwas Alkohol in schwarzblaue, metallisch glänzende Nädelchen um. Der Körper ist unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, leicht löslich in Pyridin. Alkohol und Eisessig nehmen ihn in der Kälte — jedoch nicht sehr reichlich — mit rosenroter Farbe und gelbgrüner Fluorescenz auf. Beim Erhitzen, ja schon bei längerem Stehen werden die Lösungen gelb, offenbar infolge Zersetzung. Im alkoholischen Bade in der Kälte wird Seide rosenrot angefärbt, aber so lichtunecht, daß schon binnen einer Stunde die Färbung nahezu völlig verblaßt.

N-Bestimmung.

0,1381 g Substanz gaben bei 14° und 742 mm 16,1 ccm N.

	Berechnet für $C_{17}H_{13}N_4O_4Br$:	Gefunden:
N	13,39	13,38 %.

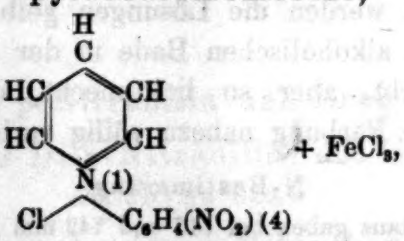
Nach folgender Methode erhält man den Körper zwar etwas weniger rein, aber in einer Minimalausbeute von 90 %. Je 13,8 g p-Nitranilin werden in 30 ccm absolutem Alkohol, 30 ccm Äther und 10 ccm Pyridin gelöst. Dazu gibt man bei ca. 30° allmählich 25 ccm einer doppelt normalen ätherischen Bromcyanlösung. Der Farbstoff fällt alsbald in Gestalt eines tiefroten, aus winzigen Nädelchen bestehenden Breis aus, der sich nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol und Äther dunkel violettbraun färbt. Der so erhaltene Körper ist genügend rein für alle im folgenden beschriebenen Versuche.

Spaltung des Farbstoffs mit konzentrierter Salzsäure.

Erhitzt man 10 g des Körpers mit 50 ccm konzentrierter reiner Salzsäure während 1—2 Stunden im Druckrohr auf 140°, so entsteht eine klare, hellbraune Lösung. Beim Verdünnen mit viel Wasser fällt ein schmutzig gelber Niederschlag aus, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol gelbe, blau schimmernde Nadeln vom Schmelzp. 147° bildet, also aus p-Nitranilin besteht. Das Filtrat wird zur Sirupsdicke eingedampft abermals mit Wasser versetzt, wobei noch etwas p-Nitranilin gefällt wird. Die von diesem abfiltrierte Lösung wird wiederum durch Eindampfen möglichst konzentriert und dann in ca. 50 ccm

gesättigter Eisenchloridlösung eingegossen. Es entsteht ein ockerfarbener Brei, der abgesaugt und aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wird. Hierbei resultieren hellgelbe, glänzende Blättchen, die bei 141° schmelzen und aus dem

Ferrichloriddoppelsalz des p-Nitrophenylpyridoniumchlorids,



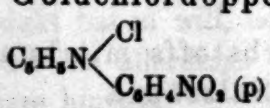
bestehen. Der Körper ist spielend leicht löslich in Wasser und heißem Eisessig, unlöslich in Äther. Die wäßrige Lösung gibt einige charakterische Farbenreaktionen, die auf der Bildung des weiter unten beschriebenen Alkaliproduktes beruhen. Versetzt man sie nämlich mit Natronlauge und Alkohol, so tritt eine intensiv kirschrote Färbung auf; nimmt man an Stelle des letzteren Aceton, so ist die Farbe fuchsinrot, bei Verwendung von Pyridin blauviolett.

Fe-Bestimmung.

0,3820 g Substanz gaben 0,0759 g Fe_2O_3.

	Ber. für $C_{11}H_9N_2O_2Cl_4Fe$:	Gefunden:
Fe	14,04	13,91 %.

Goldchlordoppelsalz,



Es ist leicht zu erhalten, wenn man aus dem Ferridoppelsalz durch Na_2CO_3 das Eisen ausfällt und zu dem mit HCl angesäuerten Filtrat $HAuCl_4$ setzt. Ockerfarbenes, kristallinisches Pulver, das stark elektrisch ist und bei 269° schmilzt.

0,1977 g Substanz gaben 0,0718 g Au.

	Ber. für $C_{11}H_9N_2O_2Cl_4Au$:	Gefunden:
Au	36,50	36,32 %.

Chlorplatinat, $(C_5H_5N.C_6H_4.NO_2)_2PtCl_6$.

Es bildet glänzende, orangefarbene Blättchen, die bei 231° unter Zersetzung schmelzen.

0,1498 g Substanz gaben 0,0358 g Pt.

	Ber. für $C_{22}H_{18}O_4N_4PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	24,06	23,89 %.

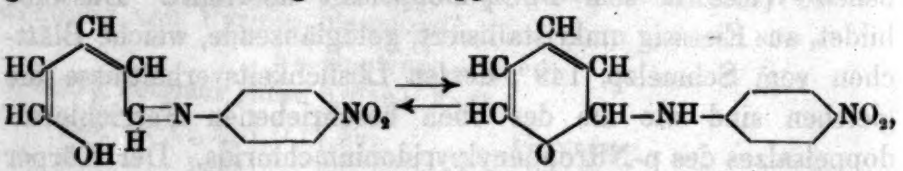
Die Spaltung des p-Nitranilinfarbstoffs kann man — ebenso wie die aller anlogen Körper — in sehr bequemer Weise und in kürzester Zeit auch so ausführen, daß man ihn mit einem indifferenten, hochsiedenden Körper, z. B. Naphtalin oder noch besser Nitrobenzol erhitzt.

Man kocht beispielsweise 10 g des Farbstoffs mit etwa 50 g Nitrobenzol ungefähr 10 Minuten lang am Steigrohr. Die anfangs dunkelrote Farbe der Lösung macht allmählich einer schmutzig braunen Platz. Man läßt erkalten und versetzt mit Äther. Dabei fällt eine zähe, braune Schmiere aus, die man abfiltriert, nochmals mit Äther behandelt und dann unter Zusatz von Tierkohle tüchtig mit Wasser auskocht. Sie geht dabei größtenteils in Lösung. Nach dem Filtrieren konzentriert man die Flüssigkeit durch Abdampfen. Sie besteht aus einer noch etwas verunreinigten Lösung von p-Nitrophenylpyridoniumbromid, das man am besten in der früher beschriebenen Weise in sein $FeCl_3$-Doppelsalz überführt. Dasselbe bildet, aus Eisessig umkristallisiert, goldglänzende, weiche Blättchen vom Schmelzp. 149°, dessen Löslichkeitsverhältnisse die gleichen sind wie die des oben beschriebenen Ferrichloriddoppelsalzes des p-Nitrophenylpyridoniumchlorids. Der Körper besitzt der Analyse zufolge die Formel:

$$C_5H_5.N—C_6H_4NO_2 + FeCl_3$$
$$\quad\quad\quad

braunrot und dann violettschwarz färbt. Beim Kochen desselben mit Alkal tritt der schon erwähnte eigenartige Aldehydgeruch auf. Der violettschwarze Körper verwandelt sich bei Zusatz von Salzsäure wieder in die zuerst entstandene rote Verbindung, die dann nicht weiter verändert wird.

Will man die letztere direkt aus dem p-Nitranilinfarbstoff in etwas größerer Menge gewinnen, so spaltet man diesen, wie oben angegeben, mit Salzsäure, fällt mittels Sodalösung das gleichzeitig gebildete p-Nitranilin aus und setzt zu dem Filtrat so viel Natronlauge, bis der blutrote Niederschlag eben beginnt, sich dunkler zu färben. Man saugt diesen ab, wäscht ihn mit salzsäurehaltigem Wasser gut aus und trocknet ihn auf dem Tonteller. Man erhält den Körper auf diese Weise in Gestalt einer dunkelbraunroten, metallisch grün glänzenden Masse. Leider ist es bislang noch nicht gelungen, dieselbe kristallinisch zu erhalten, weshalb auch von einer Analyse abgesehen wurde. Es kann jedoch kein Zweifel herrschen, daß der Körper das völlige Analogon zu dem Zinckeschen roten Alkaliprodukt vorstellt, und man wird ihm gemäß den in der Einleitung angestellten Erörterungen die Doppelformel:



zuerteilen müssen, wonach er entweder als Anhydroglutaconsäurealdehyd-p-Nitranilin oder als α-p-Nitrophenylaminopenfuran zu bezeichnen wäre. Der Körper löst sich leicht mit intensiv karmoisinroter Farbe in konzentrierten Mineralsäuren. Von den organischen Solventien nimmt ihn Eisessig am leichtesten auf, und zwar ebenfalls mit tiefroter Farbe, die beim Kochen verblaßt. In Aceton, Methyl- und Äthylalkohol ist der Körper auch löslich, jedoch nicht sehr reichlich. Die Lösungen sind tiefrot gefärbt und zeigen sehr schöne gelbgrüne Fluorescenz.

Spaltung des p-Nitranilinfarbstoffs mit HCl bei höherer Temperatur.

Erhitzt man das Di-p-Nitranilid nicht, wie oben angegeben, 1 Stunde lang auf 140°, sondern 2 Stunden lang auf 180°, so

verläuft die Spaltung etwas anders. Das Rohr ist dann mit einer Menge langer, glänzender, weißer Nadeln erfüllt, denen braune, kohlige Massen beigemengt sind. Zur Reinigung saugt man sie über Asbest ab, wäscht sie mit Salzsäure und löst sie, da sie stark sauren Charakter besitzen, in wäßrigem Natriumkarbonat auf. Die Lösung wird durch Kochen mit Tierkohle möglichst entfärbt, worauf man durch Zusatz von Salzsäure den Körper wieder ausfällt. Den weißen Niederschlag trocknet man und unterwirft ihn zur Reinigung entweder der Sublimation oder man kristallisiert ihn aus Eisessig um. Im ersten Falle erhält man lange, dünne, farblose, sehr schön irisierende Lamellen, im anderen Falle glänzende Nadeln, die beim Liegen an der Luft binnen kurzem verwittern, wahrscheinlich infolge Abgabe von Kristallessigsäure. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 236°. Die Verbindung erweist sich bei näherer Untersuchung als stickstofffrei und stark chlorhaltig. Wie schon erwähnt, löst sie sich in Alkalien und kann daraus durch starke Säuren unverändert wieder gefällt werden. In Alkohol und Äther löst sie sich spielend leicht; aus letzterem kristallisiert sie in breiten Prismen. Ammoniakalisches Silbernitrat wird sofort unter Bildung eines schwarzgrünen Niederschlags reduziert.

I. 0,1612 g Substanz gaben 0,1728 g CO_2 und 0,0151 g H_2O.
II. 0,1522 g Substanz gaben 0,1617 g CO_2 und 0,0130 g H_2O.
III. 0,2115 g Substanz gaben 0,4891 g AgCl.

Gefunden für:	C	H	Cl
I.	29,24	1,05	—
II.	28,98	0,95	—
III.	—	—	57,18 %.

Diese Zahlen führen auf einen Körper von der empirischen Zusammensetzung: $C_6H_2O_2Cl_4$.

Berechnet für	C	H	Cl
$C_6H_2O_2Cl_4$:	29,05	0,82	57,23 %.

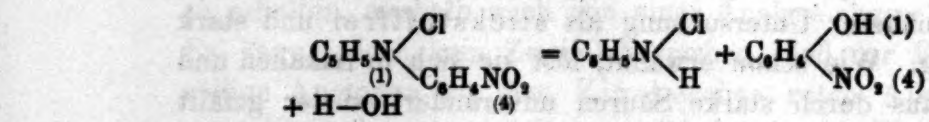
Eine Verbindung von solcher Zusammensetzung ist aber z. B. das schon längst bekannte 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-dioxybenzol. In der Tat ist der Körper identisch mit diesem. Er weist alle in der Literatur für das Tetrachlorhydrochinon angegebenen Eigenschaften auf. Durch Überführung in Tetrachlorchinon (Chloranil), die sich durch kurzes Kochen mit

mäßig konzentrierter Salpetersäure bewirken ließ, wurde die Identität endgiltig festgelegt. Das so erhaltene Chloranil zeigte den für diesen Körper angegebenen Schmelzp. 290°.

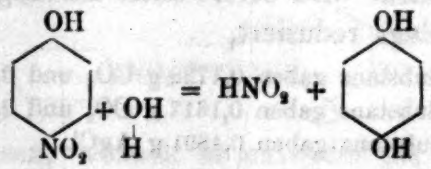
Die Bildung des Tetrachlorhydrochinons unter diesen Umständen ist einigermaßen überraschend.

Um einen tieferen Einblick in den Vorgang zu erlangen, wurde das salzsaure Filtrat von den im Druckrohr ausgeschiedenen weißen Nadeln näher untersucht. Es enthielt salzsaures p-Nitranilin, p-Nitrophenylpyridoniumchlorid und außerdem ziemlich beträchtliche Mengen von salzsaurem Pyridin, das durch Übersättigen mit Alkali leicht nachzuweisen war.

Man wird nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß ein Teil des p-Nitrophenylpyridoniumchlorids sich in p-Nitrophenol und Pyridinchlorhydrat spaltet:



worauf aus letzterem ein Molekül salpetrige Säure in Freiheit gesetzt wird:[1])



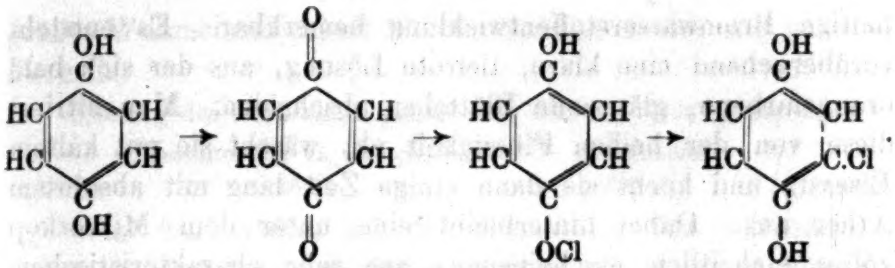
die ihrerseits aus der Salzsäure freies Chlor entwickelt. Dieses bewirkt dann die Chlorierung des als intermediär entstanden zu denkenden Hydrochinons. — Möglich ist auch folgender Reaktionsverlauf, der sogar noch etwas größere Wahrscheinlichkeit besitzt:

Die salpetrige Säure oxydiert das Hydrochinon zu Chinon, worauf sich an dieses 1 Mol. HCl addiert. Das entstehende Produkt lagert sich aber bekanntlich sehr leicht um in Monochlorhydrochinon:[2])

---

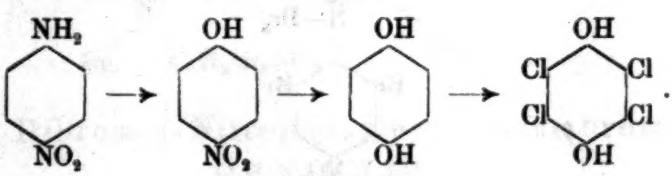
[1]) Eine solche Abspaltung der Nitrogruppe aus dem Benzolkern in Form von salpetriger Säure ist schon bei verschiedenen Reaktionen beobachtet worden; vergl. z. B. Sommer, dies. Journ. [2] 67, 513 ff.

[2]) Ann. Chem. 210, 145 ff.



Das letztere gibt dann bei der Oxydation Monochlorchinon, das seinerseits durch Addition von HCl in Dichlorhydrochinon übergeht. Derselbe Vorgang vollzieht sich dann noch zweimal, bis alle 4 Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind. Bedingung für einen derartigen Reaktionsverlauf würde allerdings sein, daß die salpetrige Säure nicht mit einem Male, sondern allmählich abgespalten wird.

Wenn die hier gegebene Erklärung für die Bildung des Tetrachlorhydrochinons richtig ist, so konnte man erwarten, daß sich dieser Körper auch einerseits aus p-Nitrophenol, andererseits aus p-Nitranilin beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck würde gewinnen lassen. Es wurden deshalb diesbezügliche Versuche angestellt. Von diesen verlief der mit p-Nitrophenol resultatlos, insofern als immer nur braune, unerquickliche Schmieren erhalten wurden. Dagegen konnte bei dem Versuch mit p-Nitranilin tatsächlich die Bildung von Tetrachlorhydrochinon beobachtet werden, das in der oben beschriebenen Weise isoliert wurde, wenn auch nur in sehr schlechter Ausbeute. Die nebenbei entstandene Schmiere löste sich in Alkali unter Violettfärbung. Dabei trat intensiver Geruch noch Ammoniak auf. Die Reaktion ist also der oben beschriebenen völlig analog:



Spaltung des Di-p-Nitranilids mit Brom.

Übergießt man den Farbstoff (1 Mol.) mit einer Lösung von überschüssigem Brom (ca. 6 Mol.) in Eisessig und kocht dann einige Zeit lang am Rückflußkühler, so macht sich bald

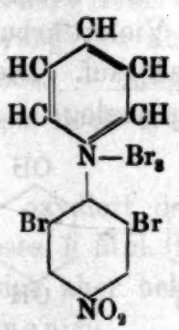
heftige Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar. Es entsteht vorübergehend eine klare, tiefrote Lösung, aus der sich bald orangefarbene, glänzende Blättchen abscheiden. Man filtriert diese von der heißen Flüssigkeit ab, wäscht sie mit kaltem Eisessig und kocht sie dann einige Zeit lang mit absolutem Äther aus. Dabei hinterbleibt eine unter dem Mikroskop völlig einheitlich erscheinende, aus sehr charakteristischen, honiggelben, die Form eines gleichseitigen Trapezes besitzenden Täfelchen bestehende Kristallmasse.

Der Körper schmilzt bei 217°—218°.

Seinem ganzen Verhalten nach ist er ein Perbromid. Jodkaliumstärkekleister färbt sich in Berührung damit nach einiger Zeit intensiv blau. Erhitzt man mit verdünnter Salpetersäure, so entweichen beträchtliche Mengen von Bromdämpfen, und es entsteht eine wasserklare Lösung, die mit Alkali einen braunen Niederschlag gibt, der sich auf Zusatz von Salzsäure ziegelrot färbt. Über diese Erscheinung wird weiter unten Näheres mitgeteilt werden.

Das Perbromid ist unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol. Mit Wasser, Eisessig und Aceton zersetzt es sich mehr oder minder schnell.

Nach seiner Entstehungsweise kann der Körper nichts anderes sein, als das Perbromid eines bromierten p-Nitrophenylpyridoniums. In der Tat zeigte die Analyse, daß ein Dibrom-p-Nitrophenylpyridoniumperbromid vorliegt, dem jedenfalls die Struktur:



zukommt.

Nicht ganz sichergestellt ist die Stellung der beiden Bromatome im Benzolkern; aber da bei der Bromierung des p-Nitranilins die eintretenden Bromatome die beiden Ortho-Stellungen zur Amidogruppe besetzen (s. w. u.), so besteht die

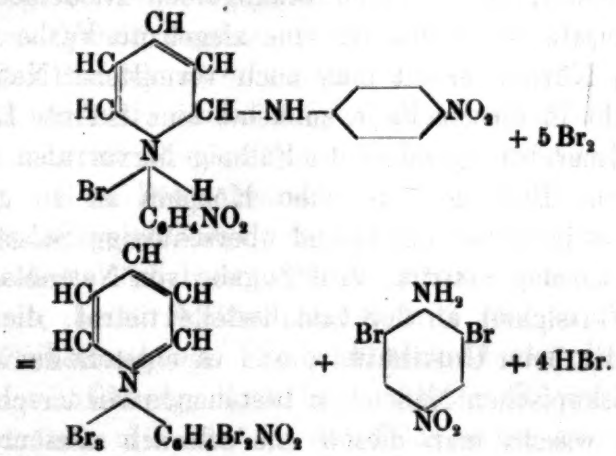
größte Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit der angegebenen Formel.

0,3630 g des Perbromids gaben nach Carius 0,5665 g AgBr.

	Berechnet für $C_{11}H_7O_2N_2Br_5$:	Gefunden:
Br	66,75	66,41 %.

Was das zweite, bei der Bromierung des p-Nitranilinfarbstoffs entstehende Spaltungsprodukt anbelangt, so befindet sich dies in der vom Perbromid abfiltrierten Eisessiglösung. Beim Abkühlen scheidet sich aus der letzteren eine gelbe Kristallmasse aus, der noch etwas von dem oben genannten Körper beigemengt ist. Zur Trennung kocht man sie mit Äther aus, verdunstet diesen und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol um. Man erhält schöne schwefelgelbe Nadeln, die bei 207° schmelzen. In allen ihren Eigenschaften stimmt die Verbindung vollkommen überein mit dem zuerst von Wurster und Noelting[1]) und gleichzeitig von Koerner[2]) durch Bromieren von p-Nitranilin erhaltenen 2,6-Dibrom-4-Nitro-1-Amidobenzol.

Die Spaltung des p-Nitranilinfarbstoffs mit Brom verläuft demnach im Sinne des Schemas:



2,6-Dibrom-4-Nitrophenylpyridoniumbromid,

$$\underset{\substack{|\\ Br}}{C_6H_5N}\underset{(1)}{-}C_6H_4\underset{(4)}{NO_2}.$$

Dieser Körper wird sehr leicht erhalten, wenn man das oben beschriebene Perbromid mit Eisessig, oder noch besser

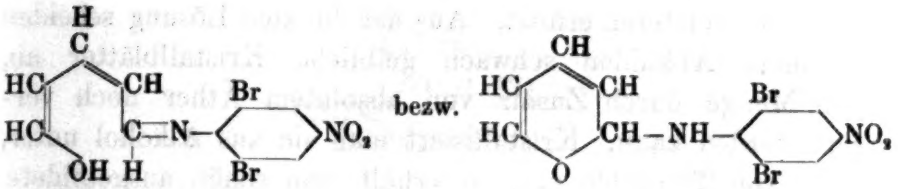
[1]) Ber. 7, 1564. [2]) J. 1875, S. 346.

mit Aceton kocht. Man erhält eine schwefelgelbe Masse, die sich in heißem Wasser nahezu farblos auflöst und daraus beim allmählichen Erkalten in sehr schön ausgebildeten, großen, rosettenförmig gruppierten, tiefgelben Tafeln kristallisiert. Der Zersetzungspunkt des Körpers liegt oberhalb 280°.

Mit Alkali und Alkohol, bezw. Aceton und Pyridin entstehen ähnliche Farbenreaktionen, wie sie beim p-Nitrophenylpyridoniumchlorid beschrieben sind. Im ersten Falle tritt eine blutrote, im zweiten eine karmoisinrote, im dritten eine rotviolette Färbung auf.

Einwirkung von Alkali auf Dibromnitrophenylpyridoniumbromid.

Während, wie oben erwähnt, p-Nitrophenylpyridoniumchlorid sich mit Alkalikarbonat nicht umsetzt, wird durch den Eintritt von zwei Bromatomen die Reaktionsfähigkeit soweit erhöht, daß Dibromnitrophenylpyridoniumbromid mit Sodalösung versetzt, sofort einen braungelben Niederschlag gibt, der auf Zusatz von Salzsäure eine ziegelrote Farbe annimmt. Denselben Körper erhält man auch vermittelst Natronlauge; nur entsteht in diesem Falle zunächst eine tiefrote Lösung, in welcher Mineralsäuren die rote Fällung hervorrufen. Ja, die Tendenz zur Bildung des neuen Körpers ist so groß, daß diese selbst in einer andauernd überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösung eintritt. Auf Zugabe von Natronlauge färbt sich die Flüssigkeit an der Einfallsstelle tiefrot; die Färbung verschwindet beim Umschütteln, und es entsteht der ziegelrote, aus mikroskopischen Nädelchen bestehende Niederschlag. Zur Reinigung wäscht man diesen mit schwach salzsäurehaltigem Wasser und trocknet ihn im Exsikkator. Der so erhaltene Körper ist direkt analysenrein. Er ist mäßig löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig und schmilzt u. Z. bei 165°—166°. Er besitzt die Zusammensetzung der freien Pyridoniumbase und ist offenbar das Analogon zu dem Zinckeschen Alkaliprodukt und dem oben erwähnten Mononitrokörper. Es dürften ihm demnach die Formeln:



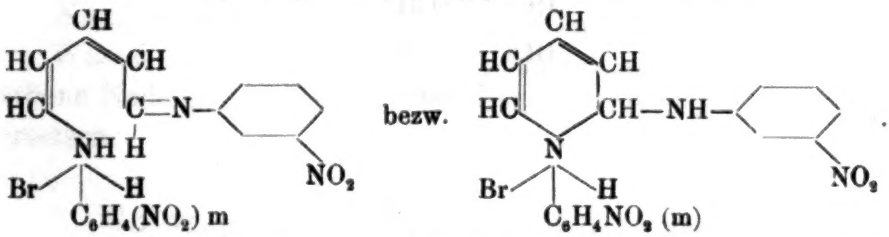
zukommen.

0,2156 g Substanz gaben 14,5 ccm N bei 22° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_8O_3N_2Br_2$:	Gefunden:
N	7,47	7,57 %.

Farbstoff aus Meta-Nitranilin und Bromcyanpyridin.

Bromhydrat des Di-m-Nitranilids des Glutaconsäurealdehyds bezw. α-m-Nitrophenylamino-m-Nitrophenyldihydropyridoniumbromid:



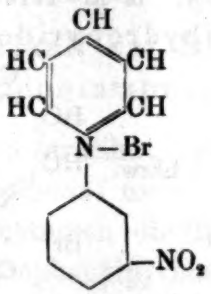
13,8 g m-Nitranilin, gelöst in 150 ccm absoluten Alkohols und 5 ccm Pyridin werden mit 25 ccm einer doppeltnormalen, ätherischen Bromcyanlösung versetzt. Der neue Körper scheidet sich bald als hell schokoladenfarbiges, kristallinisches Pulver aus, das man zur Reinigung mit Alkohol wäscht und mit Äther auskocht. Sein Schmelzpunkt liegt bei 167°. Umkristallisieren ist ausgeschlossen, da der Körper in fast allen Solventien schwer löslich ist. Pyridin allein nimmt ihn mit roter Farbe auf; beim Erhitzen damit tritt jedoch sehr schnell völlige Zersetzung ein. Beim Erwärmen mit Eisessig geht nur wenig in Lösung, doch färbt sich der Körper dabei karmoisinrot, was vielleicht auf der Bildung der zweiten Modifikation beruht. Aus den angegebenen Gründen ist der Körper nicht absolut rein zu erhalten. Auf eine Analyse wurde deshalb verzichtet, umsomehr, als sich seine Identität zur Genüge aus dem im folgenden beschriebenen Spaltungsversuch ergibt.

Spaltung des Di-m-Nitranilids.

Man führt dieselbe am besten in der Weise durch, daß man den Körper wenige Minuten mit Nitrobenzol bis zum

Sieden des letzteren erhitzt. Aus der dunklen Lösung scheiden sich beim Abkühlen schwach gelbliche Kristallblätter ab, deren Menge durch Zusatz von absolutem Äther noch vermehrt werden kann. Kristallisiert man sie aus Alkohol unter, Zusatz von Tierkohle um, so erhält man schön ausgebildete rhomboëdrische Kristalle, die schwach gelblich gefärbt sind und bei 229°—230° schmelzen. Sie lösen sich spielend leicht in kaltem Wasser, ziemlich reichlich auch in kochendem Alkohol. In Äther sind sie unlöslich. Der Körper besteht der Erwartung gemäß aus

meta-Nitrophenylpyridoniumbromid,



0,1517 g Substanz gaben, in wäßriger Lösung mit Silbernitrat gefällt, 0,1009 g AgBr.

	Berechnet für $C_{11}H_9O_2N_2Br$:	Gefunden:
Br	28,44	28,29 %.

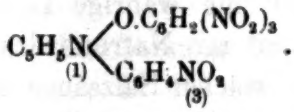
Als zweites Spaltungsprodukt des Farbstoffs ist aus der Nitrobenzolmutterlauge leicht m-Nitranilin zu isolieren.

Ferrichloriddoppelsalz des meta-Nitrophenylpyridoniumbromids,

$$C_5H_5\underset{(1)}{N}\begin{cases}Br\\ C_6H_4\underset{(3)}{NO_2}\end{cases} + FeCl_3.$$

Die Darstellung geschieht durch Vermischen einer möglichst konzentrierten, kalten Lösung des Bromids mit gesättigter Eisenchloridsolution. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man prachtvoll goldglänzende, große Kristallblätter vom Schmelzp. 163°.

Pikrat,



Ist durch Zusammengießen wäßriger Lösungen von Pikrinsäure und m-Nitrophenylpyridoniumbromid leicht zu erhalten. Es entsteht zunächst eine milchige Trübung, die nach einiger Zeit in büschelförmig angeordnete, lange, gelbe Nadeln übergeht. Schmelzp. 135°.

Dichromat,

$$\left(C_5H_5\underset{(1)}{N}.C_6H_4\underset{(3)}{(NO_2)}\right)Cr_2O_7.$$

Kann vermittelst $K_2Cr_2O_7$ leicht erhalten werden. Bildet, aus Wasser umkristallisiert, sehr schön ausgebildete, orangefarbene Nadeln, die sich bei 206° unter plötzlicher Verpuffung zersetzen.

Chloroplatinat, $(C_5H_5\underset{(1)}{N}.C_6H_4\underset{(3)}{NO_2})_2PtCl_6$.

m-Nitrophenylpyridoniumbromid wird in wäßriger Lösung durch AgCl in das Chlorid übergeführt. Auf Zusatz von H_2PtCl_6 zu der von AgBr abfiltrierten und mit HCl angesäuerten Lösung fällt das Platinsalz in Gestalt orangefarbener, nadelförmiger Kristalle aus. Schmelzp. 236° u. Z.

Golddoppelsalz, $(C_5H_5\underset{(1)}{N}.C_6H_4\underset{(3)}{NO_2})AuCl_4$.

Ist analog dem Pt-Salz zu erhalten. Bildet ein orangefarbenes, kristallinisches Pulver. Schmelzp. 233°.

0,2200 g Substanz gaben 0,0801 g Au.

	Berechnet für $C_{11}H_9O_2N_2AuCl_4$:	Gefunden:
Au	36,51	36,26 %.

Einwirkung von Alkali auf m-Nitrophenylpyridoniumbromid.

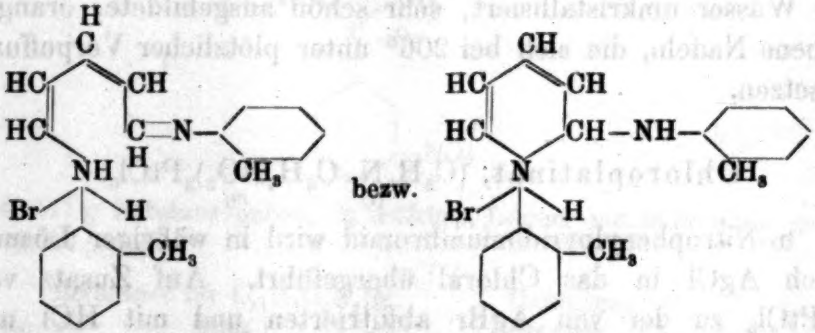
Die Salze des meta-Nitrophenylpyridoniums verhalten sich gegenüber Alkali ganz anders, als die des para-Nitrokörpers: ein neues Beispiel für den schon so oft beobachteten, tief-

greifenden Unterschied zwischen Meta- und Para-Verbindungen. Versetzt man nämlich die wäßrige Lösung von Meta-Nitrophenylpyridoniumbromid mit Natronhydrat, so erhält man eine hellgelbe Lösung, aus welcher Salzsäure einen flockigen gelben Niederschlag fällt, dessen Natur vorläufig noch nicht aufgeklärt worden ist. Jedenfalls kann man keine Bildung eines roten Körpers beobachten, wie beim para-Nitrophenylpyridoniumbromid.

Ich hoffe, diese Verhältnisse gelegentlich näher untersuchen zu können.

Farbstoff aus o-Toluidin und Bromcyanpyridin.

Di-o-Toluidid des Glutaconsäurealdehyds bezw. α-o-Tolylamino-o-tolyldihydropyridoniumbromid:



10,7 g ortho-Toluidin und 4 g Pyridin werden in 50 ccm absoluten Alkohols gelöst. Dazu giebt man eine ätherische Lösung von 5,3 g Bromcyan. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald tief orangerot, und nach kurzer Zeit kristallisiert eine Menge prachtvoll goldglänzender, scharlachroter Blättchen aus, die anscheinend dem rhombischen System angehören. Sie können durch Auswaschen mit wenig kaltem Alkohol und Äther und nachfolgendes Erhitzen im Trockenschrank — wobei sie eine Temperatur von 110°—120° längere Zeit ertragen, ohne sich zu verändern — leicht völlig rein erhalten werden.

Der Körper schmilzt bei 165°. Er ist bedeutend leichter löslich in Alkohol und Eisessig als alle anderen analogen Verbindungen, und kristallisiert daraus wieder in goldglänzenden Blättchen. Läßt man aber die Kristalle einige Zeit mit dem Lösungsmittel in Berührung, so lagern sie sich in rubinrote,

blauschimmernde Nadeln um, die denselben Schmelzpunkt besitzen.

Diese interessante Erscheinung läßt sich sehr gut unter dem Mikroskop verfolgen, da sie sehr schnell fortschreitet, nachdem sie einmal angefangen hat. Faßt man z. B. eines der großen, rhombischen, orangeroten Blättchen ins Auge, so zeigen sich gewöhnlich mit einem Male an zwei diagonal gegenüberliegenden Ecken desselben feine, blau schimmernde Risse: die in der Entwicklung begriffenen Längsflächen der neu sich bildenden Kristalle. Dieselben wachsen immer mehr an und treten gleichzeitig aus der Ebene hervor, sodaß schließlich das vorher homogene Kristall-Individuum aus einem Aggregat der erwähnten, tiefroten, blau schimmernden Nädelchen besteht. Besonders rasch vollzieht sich diese Umlagerung, wenn man ein ätherfeuchtes Präparat anwendet. — Der Farbstoff färbt Seide orange an mit schwach gelbgrüner Fluorescenz.

0,1207 g der roten Nädelchen gaben 8,2 ccm N bei 21° und 755 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2Br$:	Gefunden:
N	7,86	7,68 %.

Im Anschluß an diesen Körper sei es mir gestattet, eine Angabe zu berichtigen, die sich in meiner früheren Veröffentlichung[1]) findet. Dort ist von einem aus α-Picolin, Chlorcyan und ortho-Toluidin zu gewinnenden Farbstoff die Rede. Diesem Körper kommt nicht die angegebene Konstitutionsformel zu, da er weiter nichts ist, als das dem im vorstehenden beschriebenen Bromhydrat entsprechende Chlorhydrat. Zu jenem Versuch war nämlich ein als rein angesehenes Sammlungspräparat von α-Picolin verwendet worden, das aber, wie sich hinterher herausstellte, beträchtliche Mengen von Pyridin enthielt, dessen Gegenwart die Farbstoffbildung zuzuschreiben ist. Bei Verwendung reinen, von Kahlbaum bezogenen α-Picolins konnte eine Umsetzung in dem gewünschten Sinne nicht erzielt werden. Im Gegensatz hierzu wurde gefunden, daß reines, mehrfach destilliertes β-Picolin (Siedep. 142°—143°)

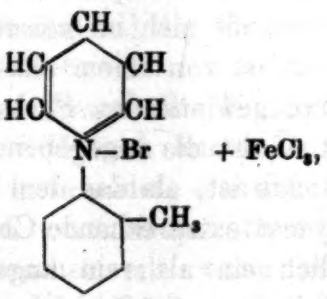
[1]) Dies. Journ. [2] 69, 136.

sehr leicht unter Bildung der entsprechenden Farbstoffe reagiert. Hierüber, sowie über Versuche mit γ-Picolin, die mangels genügend reinen Materials noch nicht angestellt werden konnten, gedenke ich später nähere Mitteilungen zu machen.

Spaltung des Ortho-Ditoluidids.

Man bewirkt dieselbe am besten in der Weise, daß man den Körper ca. 10 Minuten lang mit überschüssigem Ortho-Toluidin am Steigrohr zum Sieden erhitzt. Es entsteht eine tiefgelbe Lösung, aus welcher durch viel Äther eine braune, schmierige Masse gefällt wird, die mit viel Wasser unter Zusatz von Tierkohle und einiger Tropfen Bromwasserstoffsäure ausgekocht wird. Das auf dem Wasserbade konzentrierte Filtrat läßt man nach dem Abkühlen in konzentrierte Ferrichloridlösung einlaufen. Der alsbald sich abscheidende braune Niederschlag gibt, aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle mehrmals umkristallisiert, braungelbe, glänzende, in Wasser sehr leicht lösliche Blättchen vom Schmelzp. 105°, welche aus dem

Ferrichloriddoppelsalz des o-Tolylpyridonium-bromids:



bestehen.

Chloroplatinat des Ortho-Tolylpyridoniums,

$$(C_5H_5\underset{(1)}{N}C_6H_4(\underset{(2)}{CH_3}))_2PtCl_6.$$

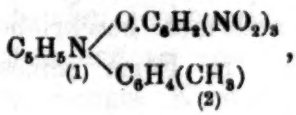
Durch Ausfällen des Eisens aus der Lösung des eben besprochenen Ferrichloriddoppelsalzes, Ansäuern des Filtrates mit HCl und Digerieren desselben mit AgCl ist leicht eine Lösung von o-Tolylpyridoniumchlorid zu erhalten, die

man in möglichst konzentriertem Zustande mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt. Das Platinsalz kristallisiert binnen kurzem in hell orangefarbenen, langen Nadeln aus. Sind die Lösungen verdünnt, dann scheiden sich allmählich federartig gruppierte Kristallaggregate ab. Der Zersetzungspunkt des Salzes liegt bei 219°.

0,2241 g Substanz gaben 0,0585 g Pt.

	Berechnet für $C_{24}H_{24}N_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	26,05	26,11 %.

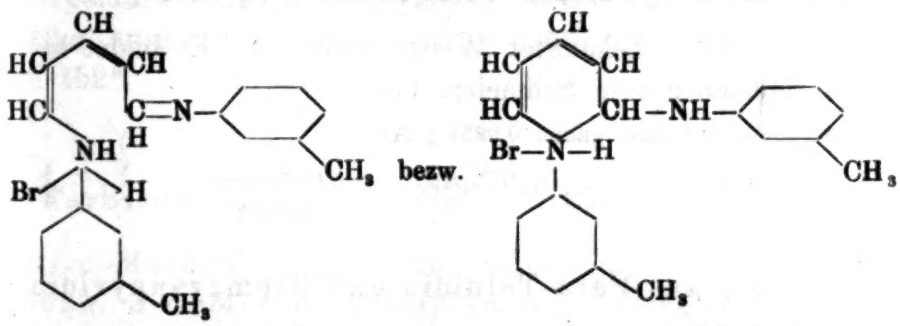
Das Pikrat des ortho-Tolylpyridoniums,



bildet dünne, langgezogene Tafeln vom Schmelzp. 132°.

Farbstoff aus Meta-Toluidin und Bromcyanpyridin.

Di-meta-Toluidid des Glutaconsäurealdehyds bezw. α-m-Tolylamino-m-tolyldihydropyridoniumbromid,



Die Darstellung ist analog der des Ortho-Körpers. Es entsteht zunächst eine tiefbraune Lösung, aus der sich allmählich in reichlicher Menge prächtig blauglänzende, violettbraune, im durchfallenden Licht granatrot erscheinende Blättchen abscheiden, die nach dem Waschen mit Äther direkt analysenrein sind. Sie sind sehr schön ausgebildet und besitzen die Form eines etwas in die Länge gezogenen Benzolschemas. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 143°. Sie sind unlöslich in Äther, leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig. Kristallisiert man den Körper aus Methylalkohol um, so scheiden sich neben den erwähnten Blättchen auch lange,

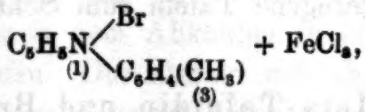
blauschimmernde Nadeln aus. Dasselbe ist der Fall, wenn man Eisessig als Lösungsmittel benutzt. In diesem Falle lagern sich die blauen Nadeln aber sehr bald wieder vollständig in die Blättchen um. Der Körper färbt Seide ähnlich an wie die Ortho-Verbindung.

0,1232 g Substanz gaben bei 17,5° und 750 mm 8,4 ccm N.

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2Br$:	Gefunden:
N	7,86	7,80 %.

Spaltung des vorstehenden Körpers.

Beim Erhitzen mit überschüssigem Meta-Toluidin erhält man auf die schon mehrfach beschriebene Weise: m-Tolylpyridoniumbromid, das in Form seines Ferrichloriddoppelsalzes:



glänzende, gelbe Blätter vom Schmelzp. 101° bildet.

Golddoppelsalz, $(C_5H_5N.C_6H_4(CH_3))AuCl_4$.

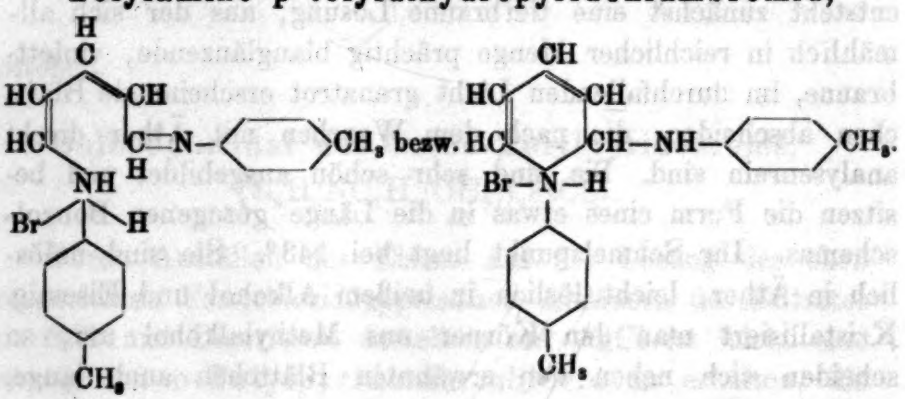
Ist leicht in bekannter Weise erhältlich. Es bildet hellgelbe Nädelchen vom Schmelzp. 176°.

0,0656 g Substanz gaben 0,0254 g Au.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}NCl_4Au$:	Gefunden:
Au	38,73	38,73 %.

Farbstoff aus Para-Toluidin und Bromcyanpyridin.

Di-p-Toluidid des Glutaconsäurealdehyds bezw. α-p-Tolylamino-p-tolyldihydropyridoniumbromid,



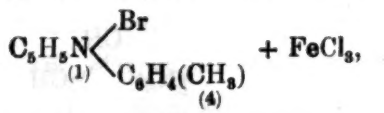
Der Körper bildet entweder lange, hellrote Nadeln (aus Alkohol) oder rotbraune glänzende, anscheinend rhombische Blättchen (aus Eisessig). Der Schmelzpunkt liegt bei 166°.

0,1589 g der Blättchen gaben 11,4 ccm N bei 22° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2Br$:	Gefunden:
N	7,86	8,06 %.

Spaltung desselben.

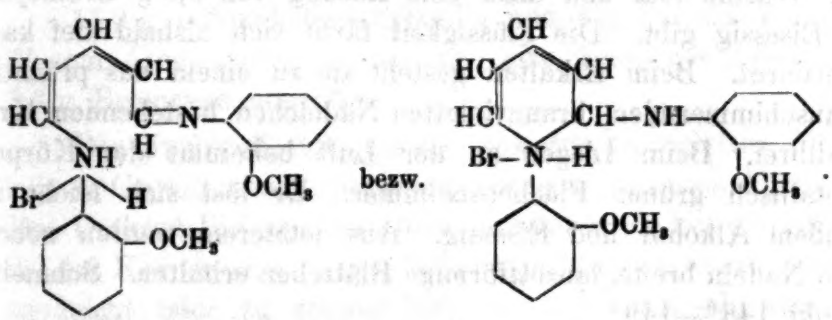
Beim Erhitzen des Farbstoffs mit überschüssigem p-Toluidin, Auskochen des Reaktionsgemisches mit Äther, Extrahieren der zurückbleibenden, schmierigen Masse mit heißem Wasser und Eindunsten der so gewonnenen Lösung erhält man noch etwas verunreinigte Kristalle von p-Tolylpyridoniumbromid, die am besten in das Eisenchloriddoppelsalz:



übergeführt werden. Dieses bildet bernsteingelbe, sehr regelmäßig ausgebildete, rhombische Säulen vom Schmelzp. 151° bis 152°.

Farbstoff aus o-Anisidin und Bromcyanpyridin.

Di-o-Methoxydianilid des Glutaconsäurealdehyds bezw. α-o-Methoxyphenylamino-o-methoxyphenyldihydropyridoniumbromid,



Der Körper ist leicht durch Znsammengießen einer Lösung von 12,3 g o-Anisidin und 4 g Pyridin in 75 ccm Äther

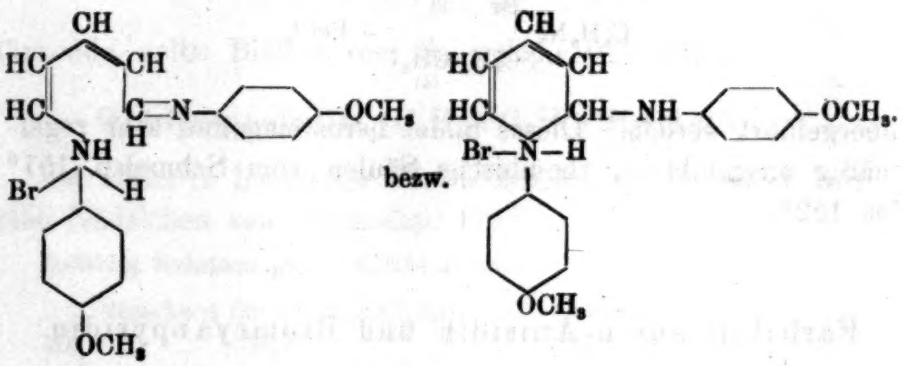
mit einer ätherischen Lösung von 5,3 g Bromcyan zu erhalten. Er bildet, aus Alkohol umkristallisiert, violettbraune, blauschimmernde Nadeln vom Schmelzp. 148°. Aus Eisessig erhält man fächerförmig gruppierte, goldglänzende, hellrote Nädelchen. Der Körper färbt im alkoholischen Bade Seide lachsrot an mit gelbroter Fluorescenz.

0,1950 g Substanz gaben 11,65 ccm N bei 752 mm und 10°.

	Berechnet für $C_{19}H_{21}O_2N_2Br$:	Gefunden:
N	7,21	7,08 %.

Farbstoff aus Para-Anisidin und Bromcyanpyridin.

Di-p-Methoxydianilid des Glutaconsäurealdehyds bezw. α-p-Methoxyphenylamino-p-methoxyphenyldihydropyridoniumbromid,



Man erhält den Körper sofort rein, wenn man 12,3 g p-Anisidin und 4 g Pyridin in 60 ccm absolutem Alkohol in der Wärme löst und dazu eine Lösung von 5,3 g Bromcyan in Eisessig gibt. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald tief karmoisinrot. Beim Erkalten gesteht sie zu einem aus prächtig blauschimmernden, braunvioletten Nädelchen bestehenden Kristallbrei. Beim Liegen an der Luft bekommt der Körper metallisch grünen Flächenschimmer. Er löst sich leicht in heißem Alkohol und Eisessig. Aus letzterem werden neben den Nadeln breite, lanzettförmige Blättchen erhalten. Schmelzpunkt 148°—149°.

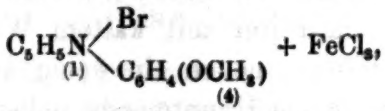
Seide wird im alkoholischen Bade sehr schön rosenrot mit gelbroter Fluorescenz angefärbt.

0,1714 g Substanz gaben 10,8 ccm N bei 20° und 755 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{21}O_2N_2Br$:	Gefunden:
N	7,21	7,16 %.

Spaltung des Di-p-Dianisidids.

Auf die bekannte Weise erhält man aus dem Farbstoff leicht neben 1 Mol. p-Anisidin 1 Mol. p-Methoxyphenylpyridoniumbromid, dessen $FeCl_3$-Doppelsalz:

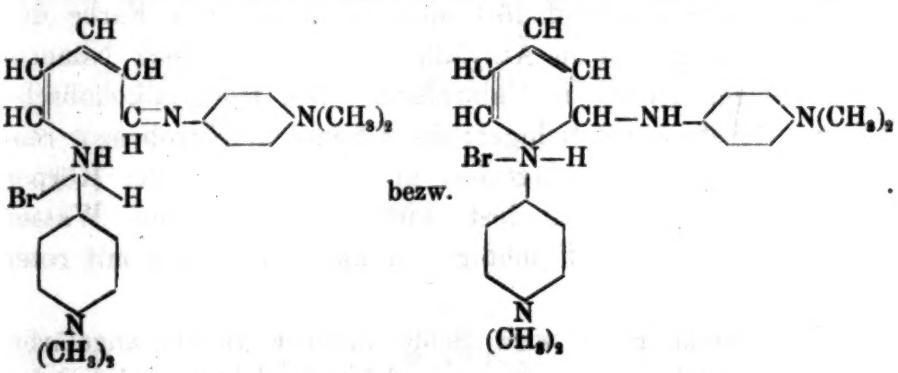


$$C_5H_5N\begin{cases}Br\\ C_6H_4(OCH_3)\end{cases} + FeCl_3,$$

glänzende, gelbe Blättchen vom Schmelzp. 164° bildet.

Farbstoff aus p-Amidodimethylanilin und Bromcyanpyridin.

Di-p-Dimethylaminodianilid des Glutaconsäurealdehyds bezw. α-p-Dimethylaminoanilido-p-dimethylaminophenyl-dihydropyridoniumbromid,



11,2 g p-Amidodimethylanilin und 4 g Pyridin werden in 75 ccm Äther gelöst, worauf man eine ätherische Lösung von 5,3 g Bromcyan hinzufügt.

Der Farbstoff fällt alsbald aus der tiefvioletten Flüssigkeit in Gestalt einer schwarzen, etwas schmierigen Masse aus. Das Umkristallisieren derselben bereitet große Schwierigkeiten, da der Körper sich in den bekannten Lösungsmitteln entweder zu leicht oder zu schwer löst und außerdem sehr rasch bei Temperaturerhöhung zersetzt wird. Als einzig brauchbares Kristallisationsmittel erweist sich Chloroform, obgleich sich

der Körper nur schwierig darin löst, und auch hier infolge Spaltung desselben beträchtliche Verluste entstehen.

Man extrahiert am besten das mit Äther ausgewaschene Rohprodukt während längerer Zeit im Soxhletschen Apparat. Aus der so erhaltenen chloroformischen Lösung scheiden sich beim Erkalten kristallinische Massen aus, die aus zwei verschiedenen Körpern bestehen: schwarzblauen Tafeln und einer augenscheinlich farblosen Substanz. Man saugt ab und wäscht auf dem Filter mit kaltem Wasser aus. Dabei geht der farblose Körper neben ein wenig des Farbstoffs vollständig in Lösung, dessen Hauptmenge jedoch direkt analysenrein zurückbleibt.

Man erhält blauschwarze, metallisch glänzende Blättchen, die bei 175° schmelzen und der Analyse zufolge aus dem erwarteten Körper bestehen.

0,0713 g Substanz gaben bei 11,5° und 757 mm 8,2 ccm N.

	Berechnet für $C_{21}H_{27}N_4Br$:	Gefunden:
N	13,52	13,63 %

Der neue Farbstoff löst sich leicht mit der Farbe des Kaliumpermanganats in Äthylalkohol; mit derselben Nüance, aber weniger leicht, in Chloroform. Die methylalkoholische Lösung ist etwas rotstichiger; die Lösung in Nitrobenzol rein blau, die in Eisessig dagegen, in welchem sich der Körper ebenfalls spielend leicht löst, kirschrot. In kaltem Wasser löst sich der Farbstoff mäßig und zwar gleichfalls mit roter Farbe.

In diesem Bade wird Seide intensiv violett angefärbt, Wolle desgleichen, aber weniger schön; die Lösung wird dabei vollkommen ausgezogen. Die erzielte Nuance entspricht fast genau der des Kristallvioletts. — Läßt man eine methylalkoholische Lösung des Farbstoffes allmählich verdunsten, so scheiden sich zunächst indigblaue, mit prachtvoll spiegelnden Flächen versehene Kristallblätter aus, denen sich später mikroskopische Nädelchen beigesellen, die gelbgrünen Oberflächenschimmer besitzen.

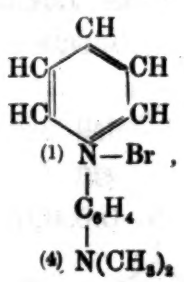
Die Lösung des Farbstoffs in konzentrierter Schwefelsäure ist schwach gelb; verdünnt man sie mit Wasser, so färbt sie sich orangerot, und es tritt intensiv grüne Fluores-

cenz auf. Die Lösung in Salzsäure ist tiefrot und zeigt gleichfalls ausgesprochene Fluorescenz. — Versetzt man eine alkoholische oder wäßrige Lösung des Farbstoffs mit Alkali oder Ammoniak, so erfolgt Farbenumschlag nach Hellgelb. Die frühere Nuance wird durch Säuren nicht wieder hergestellt. Der Farbstoff wird demnach durch diese Mittel sofort zersetzt.

Spaltungsprodukte des Di-p-Dimethylamino-dianilids.

Wie oben erwähnt, beobachtet man beim Umkristallisieren des Farbstoffs aus Chloroform das Auftreten noch eines zweiten, farblosen Körpers, der äußerst leicht löslich in Wasser ist. Die Hauptmenge desselben befindet sich, durch etwas zurückgebliebenen Farbstoff violett gefärbt, in der Extraktionsröhre des Soxhlet-Apparates. Man löst den Körper in Wasser und kocht längere Zeit mit Tierkohle. Das Filtrat wird eingedampft. Es hinterbleibt ein strahlig-kristallinischer, graublauer Rückstand, der sich durch Umkristallisieren nur schwer reinigen läßt. Derselbe besteht aber unzweifelhaft aus

p-Dimethylaminophenylpyridoniumbromid,



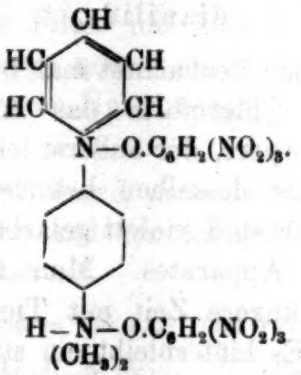
das ja bei der Spaltung des Farbstoffs neben 1 Mol. p-Amidodimethylanilin entstehen muß. Letzteres ließ sich in der Chloroform-Mutterlauge ebenfalls leicht nachweisen.

Versetzt man eine wäßrige Lösung des p-Dimethylaminophenylpyridoniumbromids mit wäßriger Pikrinsäure, so scheiden sich lange, orangefarbene Nadeln ab, denen gelbe Blättchen beigemengt sind. Beim Umkristallisieren der Kristallmasse aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Pikrinsäure erhält man nur die gelben, glänzenden Tafeln. Diese zeigen nach dem Trocknen unter dem Mikroskop schwachgrüne Fluores-

cenz. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 139°—140°. Kühlt man die wäßrige Lösung des Pikrats rasch ab, so scheidet es sich in kleinen, zu sehr schönen, farrenkrautähnlichen Gebilden vereinigten Nädelchen aus.

Der Körper besteht der Erwartung gemäß und der Analyse zufolge aus

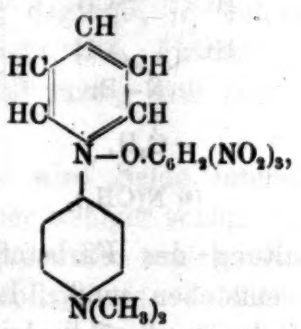
p-Dimethylaminophenylpyridoniumdipikrat:



0,1423 g Substanz gaben 21,3 ccm N bei 14° und 751 mm.

	Berechnet für $C_{25}H_{20}N_8O_{14}$:	Gefunden:
N	17,11	17,39 %.

Die oben erwähnten, bei Zusatz von wenig Pikrinsäure erhaltenen orangefarbenen Nadeln dürften das Monoprikrat,



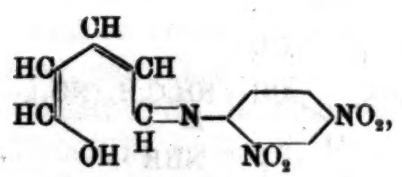
repräsentieren.

Nachtrag.

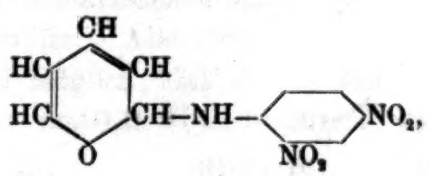
Die vorstehende Arbeit war schon im wesentlichen beendet, als Heft 3 von Bd. 333 der Annalen erschien, in welchem sich auf S. 296 ff. der bislang noch nicht erschienene, zu

der oben vielfach zitierten Zinckeschen Abhandlung gehörige experimentelle Teil befindet. In einem Nachtrag (ebenda S. 340) verweist Zincke seinerseits auf meine Publikation und macht auf die Identität der von ihm gefundenen Farbstoffe mit den meinigen, desgleichen auf die analoge Bildungsweise derselben aufmerksam. Wie aus der vorliegenden Arbeit ersichtlich ist, bin ich hinsichtlich der letzteren vollständig der Ansicht des genannten Forschers. Bezüglich der Konstitution dürfte sich gleichfalls eine Einigung erzielen lassen. Aus den in der Einleitung angegebenen Gründen halte ich eine Tautomerie für sehr wahrscheinlich, d. h. die Zinckesche Formel mit der offenen Kette für ebenso berechtigt, wie die von mir gegebene Ringformel. Zincke hat, wie mir scheint, ebenfalls an diese Möglichkeit gedacht; wenigstens glaube ich dies aus seiner Bemerkung:[1]) „Vergessen darf man allerdings nicht, daß es nur einer Verschiebung der Bindungsverhältnisse bedarf, um die offene Kette in die geschlossene überzuführen," schließen zu dürfen. Immerhin hält er vorläufig noch die Formel mit der offenen Kette für die wahrscheinlichere, hauptsächlich deswegen, weil seiner Ansicht nach bei Zugrundelegung der Ringformel das mehrfach erwähnte rote Alkaliprodukt als Pseudobase angesprochen werden müßte, was mit der chemischen Natur dieses Körpers nicht im Einklang steht.

Dieser Schluß ist aber keineswegs zwingend, denn der rote Körper kann, wie ich oben gezeigt habe, neben der Formel:

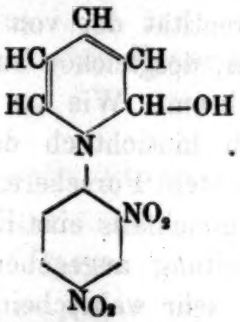


sehr wohl auch die folgende haben:



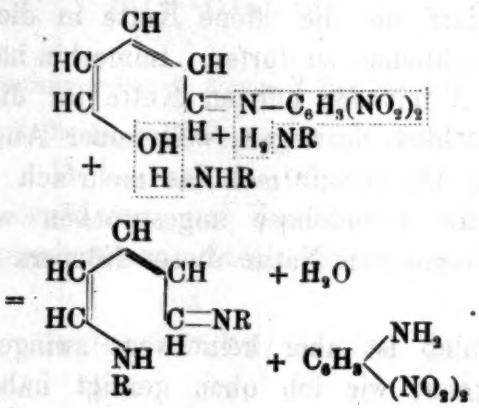
[1]) A. a. O. S. 345.

in welcher die Analogie mit den aus Aminen gewonnenen Farbstoffen mindestens ebenso klar zu Tage tritt, wie in der Formel der Pseudobase:

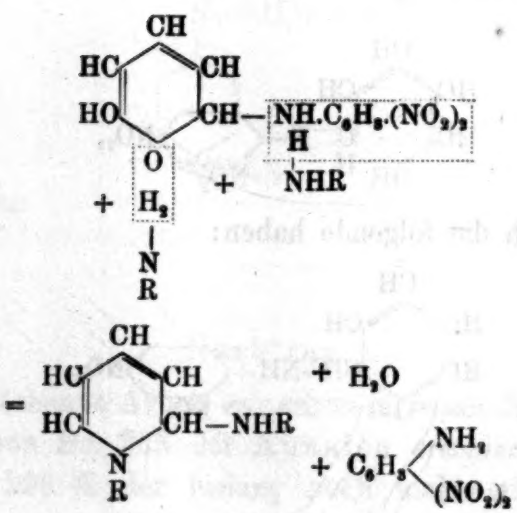


Der Verlauf der Einwirkung von Arylaminen auf die rote Verbindung, dessen Erklärung vermittelst der zuletzt angeführten Formel nach Zinckes Ansicht einige Schwierigkeiten bereiten würde, ist durchsichtig, wenn man dem roten Körper die erwähnte Doppelformel erteilt:

I.



II.



Bildungsweise Nr. I unterscheidet sich von Bildungsweise Nr. II demnach nur dadurch, daß im ersten Falle ein endständiges Hydroxyl, im zweiten Falle ein Brückensauerstoffatom durch den Aminrest ersetzt werden müßte. Das letztere ist aber sehr wohl möglich; bietet ja bekanntlich gerade das α-Pyron, als dessen Derivat man den roten Körper gemäß Formel II auffassen könnte, ein Beispiel für einen derartigen Austausch.

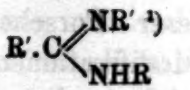
Daß sowohl die mittelst Aminen gewonnenen Farbstoffe, als auch das rote Alkaliprodukt in zwei desmotropen Formen auftreten, dafür bietet übrigens die Zinckesche Arbeit selbst eine Stütze. Wie aus dem experimentellen Teil derselben ersichtlich ist, hat dieser Forscher ebenfalls durchgängig das Auftreten zweier Modifikationen beobachtet, namentlich auch bei dem Alkaliprodukt [1]), bei welchem dies noch nicht sicher war.[2])

Ob der letztgenannte Körper tatsächlich die beiden oben angeführten Formeln besitzt, dürfte sich vielleicht vermittelst Phenylisocyanat entscheiden lassen, das ja bei der Konstitutionsaufklärung tautomerer Körper schon so oft gute Dienste geleistet hat. Über die Bildung des roten Körpers aus Dinitrophenylpyridoniumchlorid können eventuell Leitfähigkeitsuntersuchungen einiges Licht verbreiten. Namentlich würde es interessant sein, auf diese Weise festzustellen, ob sich intermediär die wahre Ammoniumbase bildet.

Schließlich möchte ich an dieser Stelle noch mit wenigen Worten Bezug nehmen auf die von Zincke ebenfalls erwähnten, aus sekundären Aminen entstehenden Farbstoffe. Auch ich habe zur Aufklärung der Konstitution dieser Körper einige wenige Versuche gemacht; die Resultate scheinen mir ebenfalls für die Ringformel zu sprechen, insbesondere die leicht zu bewirkende Abspaltung von Dimethylanilin aus dem von mir schon früher beschriebenen Körper aus Monomethylanilin und Bromcyanpyridin. Allerdings ist es, wie Zincke vermutet, sehr wohl möglich, daß die hierher gehörigen Körper unter einem ganz anderen Gesichtspunkte betrachtet werden

[1]) Ann. Chem. 333, 303.
[2]) Vergl. diese Abhandlung S. 26.

müssen, als die aus primären Aminen entstehenden Verbindungen. Hervorheben möchte ich in dieser Hinsicht die auffallend geringe Änderung, welche die Farbe der ersteren erfährt, wenn man höher molekulare sekundäre Amine verwendet. Die Farbstoffe aus Monomethyl-, Monoäthyl- und Benzylanilin erzeugen auf der Faser nahezu die gleiche reingelbe Nuance. Ja sogar die aus Phenylglycin, Monomethyl-m-amidophenol und Methyl-α-naphthylamin entstehenden Körper färben fast genau ebenso. Nur wenn man noch höher molekulare sekundäre Amine anwendet, wie sie z. B. in den als Derivate von Monoalphylarylaminen aufzufassenden Amidinen von der allgemeinen Formel:



vorliegen, oder wenn zyklische, sekundäre, aromatische Amine, z. B. Tetrahydrochinolin und dessen Derivate zur Verwendung kommen, erzielt man Farbstoffe mit orangefarbenen bis roten Nuancen.

Wie ich schon früher hervorgehoben habe, unterscheiden sich alle diese Körper von den aus primären Aminen entstehenden auch dadurch, daß sie in heißem Wasser viel leichter, teilweise sogar sehr leicht löslich sind.

Auch sind sie bei weitem nicht so zersetzlich wie diese.

Mit der Untersuchung der hierher gehörigen Verbindungen beabsichtige ich, mich noch näher zu befassen.

---

[1]) R = Aryl,
R' = Alphyl oder Ary, bezw. H.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

34. Verkettung von Amidosäuren;[1])

von

Theodor Curtius.

I. Abhandlung.

Schon seit längerer Zeit haben verschiedene Forscher versucht, die aus den Proteïnstoffen bei der Hydrolyse erhaltenen Aminosäuren durch Anhydridbildung wiederum zu größeren Komplexen zu vereinigen. Emil Fischer und Ernest Fourneau haben 1901 in ihrer Abhandlung: „Über einige Derivate des Glykokolls“[2]) die älteren derartigen Beobachtungen zusammengestellt und zugleich mit Recht darauf hingewiesen, „daß alle diese früher beschriebenen Produkte amorphe, schwer charakterisierbare Substanzen seien, über deren Struktur man ebensowenig wie über den Grad ihrer Verwandtschaft mit den natürlichen Proteïnstoffen etwas sagen kann, und daß man, um auf diesem schwierigen Gebiete weiterzukommen, zuerst eine Methode finden müsse, welche es gestattet, sukzessive und mit definierbaren Zwischenstufen die Moleküle verschiedener Aminosäuren anhydridartig aneinanderzureihen.“

Bereits vor 23 Jahren ist mir die erste Lösung dieses Problems gelungen gelegentlich einer ausführlichen Untersuchung, welche ich auf Kolbes Veranlassung im Anschluß an die synthetische Darstellung der Hippursäure nach Dessaignes[3]) unternahm. Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glykokollsilber[4]) ergab nämlich außer der erwarteten Hippursäure, $C_6H_5CO.NHCH_2COOH$, noch zwei weitere,

---

[1]) Vergleiche die vorläufige Mitteilung: Synthetische Versuche mit Hippurazid, Ber. 35, III, 3226 (1902).

[2]) Ber. 34, II, 2868 (1901). [3]) Jahresber. Chem. 1857, 367.

[4]) Dies. Journ. [2] 24, 239 (1881); 26, 145 (1882).

höhermolekulare Säuren. Die erste derselben konnte ich bereits damals mit aller Sicherheit auf Grund einer eingehenden Untersuchung ihrer Salze, ihres Äthylesters und Amids, sowie der Beobachtung, daß sie bei der hydrolytischen Spaltung primär in Hippursäure und ein Molekül Glykokoll zerfällt und erst sekundär Benzoësäure und zwei Moleküle Amidoessigsäure liefert, als Hippurylamidoessigsäure, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2COOH$, d. i. Benzoylglycylamidoessigsäure ansprechen. Die Hippurylamidoessigsäure bietet somit das erste, genau untersuchte Beispiel einer offenen Verkettung zweier Moleküle einer Amidosäure.

Bereits damals habe ich auch Versuche [1]) angestellt, das Hippurylglycin aus Hippurylchlorid und Glycin auf dem gleichen Weg zu gewinnen, wie die Hippursäure aus Benzoylchlorid und Glykokoll; die Versuche scheiterten, da es mir in Übereinstimmung mit den Angaben Schwanerts [2]) nicht gelang, aus Hippursäure und Phosphorpentachlorid Hippurylchlorid zu erhalten.

Da gleich den Amidosäurechloriden aber auch keine Amidosäureanhydride zur weiteren Fortführung der Reaktion zu haben waren, versuchte ich auf Anraten von A. v. Baeyer diese beiden unzugänglichen Körperklassen durch die Ester der Amidosäuren zu ersetzen. Hippursäureester ließ sich in der Tat bequem mit Glykokoll verschmelzen und lieferte dieselbe γ-Säure [3]), die zuerst aus Benzoylchlorid und Glycin erhalten worden war. [4]) Diese Substanz zeigte die Biuretreaktion der Peptone, eine Erscheinung, welche ebenfalls das Produkt aufwies, welches ich durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Glycinsilber gewann. [5])

Ich versuchte gleichzeitig auch, an Stelle von Säurechloriden Säureanhydride dazu zu verwenden, um Acyle in das Glykokoll einzuführen, und erhielt so Acetursäure, $CH_3CO.NHCH_2COOH$, aus Essigsäureanhydrid und Glycin [6]) und Hippursäure bezw. Hippursäureäther durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid

[1]) Dies. Journ. [2] 26, 182 (1882).
[2]) Ann. Chem. 112, 59 (1859).
[3]) Ber. 16, 756 (1883).
[4]) Dies. Journ. [2] 24, 240 (1881); 26, 197 (1882).
[5]) Ber. 17, 1666 (1884). [6]) Das. 17, 1664 (1884).

auf Glykokoll bezw. Glykokollester.[1]) In ähnlicher Weise gelangte Drechsel zur selben Zeit unter Benutzung von Phtalsäureanhydrid vom Glykokoll zur Phtalursäure.[2])

Ausdrücklich wies ich 1884 in meiner Mitteilung: Über Acetursäure" darauf hin, daß bei der Einwirkung von Glycinsilber auf Benzoylchlorid „neben Hippursäure eine Reihe von Säuren entsteht, in der jedes folgende Glied ein Glykokoll $- H_2O = NHCH_2CO$, mehr enthält als das vorhergehende.[3])"

Die Natur der γ-Säure wurde indessen erst neuerdings aufgeklärt, indem es Benrath und mir[4]) gelang, dieselbe mit der von Wüstenfeld und mir[5]) durch sukzessiven Aufbau mittels der Säureazide erhaltenen Benzoylpentaglycylamidoessigsäure, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_5.NHCH_2COOH$, zu identifizieren.

Baum hat 1885 zuerst das Schotten-Baumannsche Benzoylierungsverfahren auf die Klasse der Amidosäuren übertragen und so u. a. aus Benzoylchlorid durch Schütteln mit einer alkalischen Glykokolllösung Hippursäure[6]) dargestellt. Die unverkennbare Ähnlichkeit der Säureazide, $RCO.N_3$, mit den Säurechloriden, RCO.Cl, veranlaßte mich 1899 die ersteren zur gleichen Reaktion zu verwenden. Bei vorsichtigem Arbeiten erhält man dabei, wie Versuche mit den Herrn Hallaway[7]) und Darmstaedter[8]) zeigten, sofort reine, benzoësäurefreie Hippursäure in vorzüglicher Ausbeute.

Emil Fischer gelang es im gleichen Jahre das Schotten-Baumannsche Verfahren in wertvoller Weise durch Anwendung des bereits früher von Bamberger[9]) empfohlenen Natriumbikarbonats und von überschüssigem Benzoylchlorid

---

[1]) Ber. 17, 1662 (1884).

[2]) Dies. Journ. [2] 27, 418 (1883).

[3]) Ber. 17, 1666 (1884). [4]) Ber. 37, II, 1279 (1904).

[5]) Ber. 35, III, 3226 (1902).

[6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 9, 465 (1885).

[7]) R. R. Hallaway: Über das Hydrazid und Azid der m-Nitrohippursäure. Inaug.-Diss. Heidelberg 1901. Druck von Karl Rössler. Experimentell abgeschlossen, August 1899.

[8]) E. Darmstaedter: Über das Hydrazid der n-Tetramethylendikarbonsäure (Adipinsäure). Inaug.-Diss. Heidelberg 1902. Druck von Karl Rössler.

[9]) Lehrbuch von Meyer-Jacobson, Bd. II, 546.

zu modifizieren und so eine größere Zahl der durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser und ihr Kristallisationsvermögen ausgezeichneten Benzoylderivate von Amidosäuren darzustellen, die ihm bei seinen interessanten Untersuchungen über die Spaltung racemischer Amidosäuren in die optisch-aktiven Komponenten [1]) vortreffliche Dienste leisteten.

Die äußerst glatte Bildung von Hippursäure aus Benzazid und Glykokoll veranlaßte mich, die Schotten-Baumannsche Reaktion auch auf die Azide zweibasischer Fettsäuren auszudehnen und so mit Herrn Pringsheim [2]) durch Vereinigung von Succinylazid mit Glykokoll das Succinylglykokoll

$$\begin{array}{l} CH_2CO.NHCH_2COOH \\ | \\ CH_2CO.NHCH_2COOH \end{array}$$

und in Gemeinschaft mit Herrn Darmstaedter [3]) aus Adipinsäureazid mit Glykokoll das Adipinylglycin

$$(CH_2)_4 \begin{array}{l} \diagup CO.NHCH_2COOH \\ \diagdown CO.NHCH_2COOH \end{array}$$

darzustellen.

Hallaway [4]) machte ferner 1899 die wichtige Beobachtung, daß ebenso wie die Azide gewöhnlicher ein- und zweibasischer Säuren auch Azide von substituierten Amidosäuren bei der Schotten-Baumannschen Reaktion das Verhalten der damals noch unbekannten Amidosäurechloride zeigen. Er gewann so aus m-Nitrohippurazid-m-Nitrohippurylamidoessigsäure, $NO_2C_6H_4CO.NHCH_2CO.NHCH_2COOH$.

Die Leichtigkeit, mit der die Bildung des letzteren Körpers sich vollzog, veranlaßte mich, mit Herrn Wüstenfeld [5]) meine früheren Versuche zur Darstellung von Hippurylglycin [6]) unter Benutzung des so leicht zugänglichen Hippurazids wieder aufzunehmen. Wir gelangten so unter wiederholter Anwendung

---

[1]) Ber. 32, II, 2451, III, 3638 (1899); 33, II, 2370, 2383 (1900); 34, III, 3764 (1901).

[2]) Hans Pringsheim: Über das Hydrazid der Pentamethylendikarbonsäure. Inaug.-Diss. Heidelberg 1901. Druck von Karl Rössler.

[3]) A. a. O. [4]) A. a. O.

[5]) Ber. 35, III, 3226 (1902).

[6]) Dies. Journ. [2] 26, 182 (1882).

der gleichen Reaktion sukzessive bis zur Benzoylpentaglycylamidoessigsäure, $C_6H_5CO \cdot (NHCH_2CO)_5 \cdot NHCH_2COOH$.

Die von Emil Fischer[1]) 1900 aufgefundene, ebenso bequeme wie billige Methode, die Amidosäureester, anstatt mit Silberoxyd[2]) mit Alkalien aus den Chlorhydraten in Freiheit zu setzen, bildet einen Markstein in der Chemie der Proteïne. Nicht nur, daß es ihm damit gelang, durch fraktionierte Destillation der Amidosäureester unter stark vermindertem Druck[3]) eine Reihe bei der hydrolytischen Spaltung der Eiweißstoffe bisher der Beobachtung entgangener Amidosäuren aufzufinden, sondern auch insofern, als er von neuem auf die ungemeine Beweglichkeit des Glykokollmoleküls in Form seines Esters experimentell hinwies[4]) und damit, wie sich aus dem Folgenden ergibt, zugleich eine weitere, äußerst fruchtbare Grundlage schuf zum synthetischen Aufbau längerer Amidosäureketten. Auch am Schlusse meiner Abhandlung mit Goebel „Über den Glykokolläther" hatte ich schon 1887 auf diese Beweglichkeit des Glykokollestermoleküls im Gegensatz zu der Schwerfälligkeit des Glycins selbst aufmerksam gemacht.[5])

Emil Fischer und Ernest Fourneau[6]) war es 1901 gelungen, auf einem anderen Weg, durch Aufspaltung des 1883 von mir entdeckten Glycinanhydrids mit Salzsäure eine offene, acylfreie Verkettung zweier Amidosäurereste zu erzielen und so die Stammsubstanz des Hippurylglycins, das Glycylglycin, $NH_2CH_2CO.NHCH_2COOH$, selbst zu erhalten. Auf ähnliche Weise gewann Fischer im folgenden Jahre aus Alaninanhydrid mit alkoholischer Salzsäure den dem Glycylglycinester entsprechenden Alanylalaninester, der in Form seines Carboxäthylderivats $C_2H_5CO_2.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)CO_2C_2H_5$ isoliert wurde, und aus Leucinimid, dem ältest[7]) bekannten

[1]) Sitzungsberichte der Berliner Akademie 1900, 1062. Ber. 34, I, 433 (1901).

[2]) Curtius, Ber. 16, 754 (1883); Curtius u. Goebel, dies. Journ. [2] 37, 165 (1888).

[3]) Emil Fischer u. Carl Harries, Ber. 35, II, 2158.

[4]) Ber. 34, I, 435 (1901).

[5]) Dies. Journ. [2] 37, 180 (1888).

[6]) Ber. 34, II, 2868 (1901).

[7]) Bopp, Ann. Chem. 69, 28 (1849).

Amidosäureanhydrid, mit rauchender Bromwasserstoffsäure das Leucylleucin [1]), $NH_2CH(C_4H_9)CO.NHCH(C_4H_9)COOH$.

Auch die Anfügung eines dritten Moleküls einer Amidosäure hatten bereits Emil Fischer und Ernest Fourneau [2]) unter Anwendung eines „Kunstgriffs" erreicht, indem sie zuerst die leicht veränderliche Amidogruppe des Glycylglycins durch Einführung der Carbäthoxylgruppe festlegten und die so resultierende Verbindung, das Carbäthoxylglycylglycin, in Form ihres Esters mit anderen Aminosäureestern durch bloßes Erhitzen kombinierten, in derselben Weise, wie ich früher aus Benzoylglycinester und Glykokoll zum Hippurylglycin unter Alkoholabspaltung gelangte [3]). Auf diesem Weg wurde der 1902 näher beschriebene Carbäthoxylglycylglycylleucinester, $C_2H_5CO_2.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHCH(C_4H_9)CO_2C_2H_5$, gewonnen. [4]) Die geringe Neigung derartig komplizierter Ester zu Kondensationen trat indessen einem weiteren Ausbau dieser Synthese hindernd in den Weg.

1903 gelang es Emil Fischer zuerst, unter Benutzung des von Hans Meyer [5]) zur Bereitung der Chloride der Pyridinkarbonsäuren mit Erfolg verwandten Thionylchlorids substituierte Amidosäuren, im besonderen deren Carbäthoxylderivate, in die entsprechenden Amidosäurechloride zu verwandeln, welch letztere schon bei niederen Temperaturen mit den Estern der Aminosäuren reagierten. Auf diesem Weg wurde z. B. der Carbäthoxyltriglycylglycinester $C_2H_5CO_2.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO_2.C_2H_5$ erhalten [6]), eine Verbindung, die sich von dem im Jahre vorher von Wüstenfeld und mir kurz beschriebenen Benzoyltriglycylglycinester [7]), $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO_2C_2H_5$, durch Ersatz von Benzoyl durch Carbäthoxyl ableitet.

---

[1]) Ber. 35, I, 1095 (1902).
[2]) Ber. 34, II, 2877 (1901).
[3]) Ber. 16, 756 (1883).
[4]) Ber. 35, I, 1100 (1902).
[5]) Monatshefte f. Chem. 22, 111 (1901).
[6]) Sitzungsberichte der Berliner Akademie 1903, 387. Ber. 36, II, 2094 (1903).
[7]) Ber. 35, III, 3227 (1902).

Durch Entfernung des Carbäthoxyls bezw. Benzoyls aus diesen Verbindungen mußte es gelingen, die acylfreien wahren Homologen des Glykokolls selbst darzustellen. Wie ich schon früher gezeigt habe, kann man durch Einwirkung von Salzsäure die Hippurylamidoessigsäure [1]) wohl in Hippursäure und ein Molekül Glycin oder in Benzoësäure und zwei Moleküle Glycin spalten, nicht aber derart, daß unter Erhaltung der zweifachen Glycylkette nur Benzoësäure abgespalten wird. Neuerdings habe ich mit Herrn Benrath ebenfalls erfolglos versucht, aus dem Einwirkungsprodukt von Acetursäureester auf Glykokoll, welches die Biuretreaktion gibt, die Acetylgruppe zu entfernen, ohne daß auch die Glycylkette dabei gleichzeitig hydrolysiert wird.

Ebensowenig gelang Emil Fischer die Abspaltung des Carbäthoxyls ohne tiefgreifende Zersetzung des Moleküls. [2]) Emil Fischer und Erich Otto [3]) schlugen darum einen anderen Weg ein, die acylfreien Verbindungen zu erhalten: Chloracetylchlorid wird mit Glycylglycinester zu Chloracetylglycylglycinester, $ClCH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO_2C_2H_5$, kombiniert, letzterer vorsichtig zu Chloracetylglycylglycin, $ClCH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2COOH$, verseift und darin endlich durch Erwärmen mit Ammoniak Chlor gegen Amid ausgetauscht. Auf diese Weise erhielten die beiden Forscher Diglycylglycin, $NH_2CH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2COOH$. Ähnliche Versuche mit dem Chloracetylalaninester führten zu dem interessanten, ersten gemischten Anhydrid aus Amidoessigsäure und α-Amidopropionsäure, dem Glycinalaninanhydrid,

$$\begin{matrix} NHCH_2CO \\ | \\ CO\,CH\,NH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$ [4])

Die von Fischer und Otto aufgefundene Methode zur Darstellung acylfreier Amidosäureketten erwies sich als äußerst fruchtbar [5]), indem es gelang, eine große Zahl der verschie-

[1]) Dies. Journ. [2] 26, 178, 176 (1882).
[2]) Ber. 36, II, 2095 (1903).
[3]) Ber. 36, II, 2106 (1903).
[4]) Ber. 36, II, 2113 (1903).
[5]) Ber. 36, III, 2982 (1903); 37, II, 2486 (1904).

densten Aminosäuren miteinander zu größeren Komplexen zu vereinigen und beim Glycin selbst bis zum Tetraglycylglycin [1]), $NH_2CH_2CO.(NHCH_2CO)_3.NHCH_2COOH$, aufzusteigen.

Auf ganz anderem Weg ist es mir gelungen, vom Glykokollester ausgehend, durch einen einfachen, spontan verlaufenden Kondensationsvorgang eine acylfreie offene Glykokollkette zu erhalten. Die von mir bereits 1883 aus Glykokollester gewonnene sog. Biuretbase [2]) erwies sich nämlich bei einer erneuten eingehenden Untersuchung in Gemeinschaft mit den Herren Gumlich und Levy [3]) als Triglycylglycinester, $NH_2CH_2CO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2CO_2C_2H_5$.

Diese merkwürdige spontane Bildung einer vierfachen Glycylkette, welche schon so manche Reaktionen der Proteïnstoffe zeigt [4]), aus Glycinester in der Kälte, ist, wie das Experiment lehrt, nur möglich bei Gegenwart von Wasser. Man wird dabei unwillkürlich daran erinnert, wie Formaldehyd unter der Einwirkung von Kalkhydrat sechs Moleküle spontan zum Zuckermolekül zusammenlagern kann.

Wie ich bereits in meiner vorläufigen Mitteilung [5]) gezeigt habe, gelingt es, von der Hippurylamidoessigsäure, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2COOH$, ausgehend, durch Umwandlung

---

[1]) Ber. 37, II, 2507 (1904).

[2]) Ber. 16, 755 (1883).

[3]) Ber. 37, II, 1284 (1904).

[4]) Ber. 37, II, 1291 (1904). Vergleiche Roscoe-Schorlemmer, Lehrbuch der organischen Chemie, 7. Teil.

[5]) Ber. 35, III, 3226 (1902). Leider hat Hr. Emil Fischer den vor einiger Zeit (Ber. 36, II, 2095 [1903]) gegen mich erhobenen Vorwurf, daß ich es unterlassen habe, in dieser vorläufigen Mitteilung seine mit den meinen in ähnlicher Richtung sich bewegenden Untersuchungen zu zitieren, in verschärfter Form mit den Worten erneuert, daß ich „die Gewohnheit habe, seine Versuche zu ignorieren." (Ber. 37, II, 2504 [1904]). Indem ich die Hoffnung hege, daß die im Vorstehenden gegebenen, ausführlichen Darlegungen auch Hrn. Emil Fischer das Gegenstandslose seiner erneuten Beschuldigung erkennen lassen, bedauere ich nur den Ton, welchen Herr Fischer in dieser Sache anzuschlagen für geeignet hielt. Die Beurteilung desselben überlasse ich ohne weitere Bemerkungen den Fachgenossen.

dieser Säure in Ester, Hydrazid und Azid und Kondensation des letzteren mit Glycin, dann durch vierfache Wiederholung des gesamten Verfahrens bis zum Benzoylpentaglycylglycin, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_5.NHCH_2COOH$, zu gelangen. Die nachstehende II. Abhandlung enthält eine nähere Darlegung dieser Versuche.

In neuerer Zeit habe ich Herrn Levy veranlaßt, die von mir bereits kurz [1]) beschriebenen Glycylketten unter Benutzung anderer Zwischenstufen, wie des von Emil Fischer entdeckten Glycylglycins und Diglycylglycins, sowie des Triglycylglycinesters, der sog. Biuretbase [2]), zu erhalten und womöglich noch weiter zu verlängern. In der Tat gelang es so, bis zum Hexaglycylglycinester, $NH_2CH_2CO.[NHCH_2CO]_5.NHCH_2CO_2C_2H_5$, aufzusteigen. Gleichzeitig fanden wir in dem aus Glycinester und Hydrazinhydrat in der Kälte glatt entstehenden, bisher noch unbekannten Glycinhydrazid, $NH_2CH_2CO.NHNH_2$, eine weitere, zum Aufbau von Glycinketten äußerst geeignete Substanz, deren Amidowasserstoffatome die gleiche Beweglichkeit aufweisen, wie die des Glycinesters selbst. Bei der Einwirkung von Säurechloriden oder Säureaziden tritt nämlich das Säureradikal, wie zu erwarten, in die stärker basische Amidogruppe, während der Hydrazinrest als solcher erhalten bleiben kann. Das hierbei entstehende Produkt liefert somit unmittelbar das zur erneuten Kondensation erforderliche Azid, während bei dem ursprünglichen Verfahren in erster Linie eine Säure entsteht, die zunächst behufs Hydraziddarstellung verestert werden muß, eine Reaktion, die mit zunehmender Kettenlänge immer schlechtere Ausbeuten gibt, mitunter sogar ganz versagt. Über diese Untersuchungen werde ich in der III. Abhandlung berichten.

Außer dem Glykokoll habe ich zahlreiche andere Amidosäuren mit Hilfe der Azidmethode acyliert und wie beim Glycin zur weiteren Kettenbildung benutzt.

In Gemeinschaft mit Hrn. Lambotte [3]) habe ich zunächst Hippurazid mit Alanin kondensiert und gelangte durch weitere

---

[1]) Ber. 35, III, 3226 (1902).
[2]) Curtius, Ber. 37, II, 1284 (1904).
[3]) Vergleiche die nachstehende IV. Abhandlung.

Anfügung von Alanylresten schließlich bis zum Hippuryldialanylalanin,

$C_6H_5CO.NHCH_2CO.(NHCH(CH_3)CO)_2.NHCH(CH_3)COOH.$

Die so dargestellten Verbindungen enthalten neben Alanylresten noch einen Glycinrest aus dem Hippurazid; um glycylfreie Alanylketten aufzubauen, gingen darum van der Linden und ich von dem nach Emil Fischer[1]) dargestellten Benzoylalanin, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)COOH$, aus. Wegen der äußerst schlechten Ausbeuten an dem Ester der um ein Alanyl reicheren Säure waren wir indessen genötigt, von einer weiteren Fortführung dieser Versuche abzustehen. Dagegen gelang es leicht, die Kette des Benzoylalanins um zwei Glycinreste zu verlängern; wir erhielten so das Benzoylalanylglycylglycin, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH_2CO.NHCH_2COOH$. Näheres darüber enthält die folgende V. Abhandlung.

Besonders interessant gestaltete sich die von Hans Curtius und mir studierte Kettenbildung bei der Asparaginsäure, indem man dabei unter spalierartiger Verzweigung eine zwei-, dann eine vier-, acht-, etc. basische Säure erwarten mußte. In der Tat gelang es so, zunächst die schwerlösliche zweibasische Hippurylasparaginsäure,

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCOOH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad|$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2COOH$$

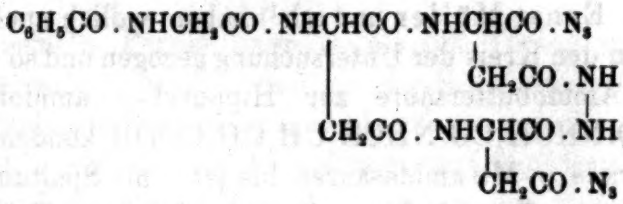
und hieraus die in Wasser spielend lösliche vierbasische Hippurylasparagylasparaginsäure,

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCO.NHCHCOOH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad|\qquad\qquad\quad|$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad|\qquad\quad CH_2COOH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2CO.NHCHCOOH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad|$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_2COOH$$

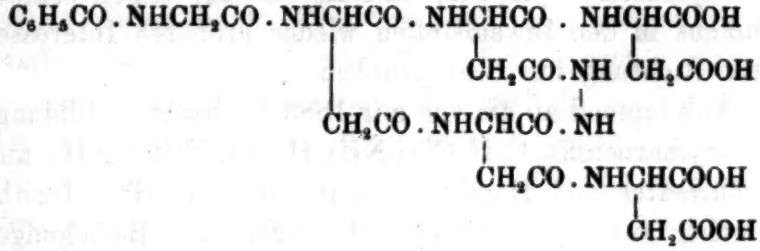
zu erhalten. Durch innere Hydrazinabspaltung entstand indessen aus dem normalen viersäurigen Hydrazid der letzteren mit salpetriger Säure das Hydraziazid einer nur zweibasischen Säure,

---

[1]) Ber. 32, II, 2454 (1899).



welches, aufs neue mit 2 Mol. Asparaginsäure kondensiert, eine wiederum vierbasische Hippuryldiasparagylasparaginsäure,



lieferte. Diese Untersuchung, deren Ergebnisse in der folgenden VI. Abhandlung enthalten sind, war daneben für die praktische Ausführung der Azidmethode von besonderer Bedeutung, indem dabei Hr. Hans Curtius zum erstenmal an Stelle der in vielen Fällen unzulänglichen Schotten-Baumannschen Reaktion ein Azid mit einem Amidosäureester in indifferentem Medium kombinierte.[1])

Ich habe ferner mit Hrn. Gumlich[2]) die β-Amino-α-oxypropionsäure in bezug auf ihre Fähigkeit zur Kettenbildung untersucht. Merkwürdigerweise gelang es hierbei nicht, den Hippurylrest in die Aminogruppe einzuführen; bei den mannigfaltigsten Versuchen entstand immer nur Hippuryl-α-oxy-β-aminopropionsäure, $NH_2CH_2CH(O.COCH_2NH.COC_6H_5)COOH$. Diese auffallende Erscheinung konnte auf einer geringeren Reaktionsfähigkeit der β-Amidogruppe überhaupt beruhen. Versuche, β-Aminobuttersäure mit Hippurazid zu kondensieren, erwiesen aber das Gegenteil, indem es hier ohne alle Schwierigkeit in normaler Weise gelang, die entsprechende Hippuryl-β-amidobuttersäure, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2COOH$, zu erhalten.

---

[1]) Ber. 37, II, 1299, Anm. 2.

[2]) Vergleiche die nachfolgende VII. Abhandlung.

Hr. Ernst Müller und ich[1]) haben endlich auch γ-Amidosäuren in den Kreis der Untersuchung gezogen und so Hippurazid mit γ-Amidobuttersäure zur Hippuryl-γ-amidobuttersäure, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CH_2CH_2COOH$, kondensiert. Zwar sind gerade γ-Monoamidosäuren bis jetzt als Spaltungsprodukte der Proteinstoffe nicht beobachtet, so daß diese Versuche mehr die allgemeine Anwendbarkeit der Reaktion illustrieren, während umgekehrt unsere Untersuchungen über Kettenbildung beim β-Phenylalanin, $C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$, wegen seines Vorkommens in den Eiweißstoffen wieder größeres Interesse nach dieser Richtung hin beanspruchen.

Anknüpfend an die von mir 1883 beobachtete Bildung eines Hippurylharnstoffs, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCONH_2$, aus Hippursäureester und Harnstoff[2]) habe ich mit Hrn. Lenhard[3]) versucht, aus Hippurylharnstoff wegen der Beziehungen des Harnstoffs zu den Proteinen auf dem Wege der Hydrazid- und Azidbildung und unter erneuter Verknüpfung der entstehenden, wieder in das Azid verwandelten Produkte mit Harnstoff längere Ketten aufzubauen, in denen das Radikal der Carbaminsäure, (NHCO)″, dieselbe Rolle spielen würde, wie das Glycyl, $(NHCH_2CO)''$. Wir begegneten aber dabei Schwierigkeiten. Zwar gelang es, u. a. eine recht lange Kette, das Phenylcarbamindiglycylglycin, $C_6H_5NHCO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2COOH$, darzustellen, aber der eigentlich beabsichtigte Versuch, Ketten mit zwei oder mehr aneinandergeknüpften Carbaminsäureradikalen vom Typus $R.[NHCO]x.R_1$ zu gewinnen, scheiterte, indem die bei der Carbaminsäure selbst so ausgeprägte Neigung zum Zerfall in Ammoniak und Kohlensäure auch hier zum Vorschein kam.

Aus der gedrängten Übersicht der in den folgenden Mitteilungen näher darzulegenden Resultate geht hervor, daß die von mir studierte Verknüpfung von Amidosäuren mit Hilfe der Säureazide, insbesondere der leichten Zugänglichkeit dieser Azide halber, eine sehr fruchtbare Reaktion darstellt. In bezug auf umfassende Ausdehnung dürfte sie der von Emil Fischer bevorzugten Anwendung der Säurechloride im gleichen Sinne

[1]) Vergleiche die nachfolgende VIII. Abhandlung.
[2]) Ber. 16, 757 (1883).
[3]) Siehe die nachfolgende IX. Abhandlung.

überlegen sein.[1]) Ferner kann es als ein Vorzug der Azidmethode betrachtet werden, daß bei der Einwirkung des Azids auf den Amidoester der gesamte Stickstoffwasserstoff in Freiheit gesetzt wird,[2]) während bei Anwendung des Chlorids die Hälfte der angewandten Menge des Amidoesters der Reaktion als Chlorhydrat entzogen wird.[3])

Nicht nur bei den Stickstoffketten ist, wie ich 1895 in meinem zusammenfassenden Vortrage vor der Deutschen chemischen Gesellschaft über die von mir neu entdeckten Stickstoffabkömmlinge[4]) bemerkte, dafür gesorgt, „daß die Bäume nicht in den Himmel wachsen", auch für die Verkettung der Amidosäuren gilt dies, wenigstens in bezug auf den von mir eingeschlagenen Weg. Nach Emil Fischers neuesten Ausführungen[5]) zu schließen, dürfte seine schöne, neue, gleichsam umgekehrte Methode, eine Amidosäure wie das Glykokoll nicht am carboxylierten Ende mit Hilfe ihres Chlorids oder Azids mit einem zweiten Molekül zu verknüpfen, wie dies natürlich nur bei in der Amidogruppe substituiertem Radikal möglich ist, sondern vorn mit der Amidogruppe durch Einwirkung eines chlorierten Säurechlorids und nachträglichen Austausch von Chlor gegen Ammoniak in dem erhaltenen Produkt, in dieser Hinsicht überlegen sein. So entstehen die von ihm „Peptide"[6]) genannten Verbindungen mit unbesetzter Amidogruppe, die acylfreien Amidosäureketten. Von großer Bedeutung für die Darstellung besonders langer, gleichfalls acylfreier Ketten dürfte ferner die von meinem ausgezeichneten Mitarbeiter, Hrn. Gumlich, neuerdings gemachte Beobachtung sein, daß auch die sog. Biuretbase, der Triglycylglycinester,

---

[1]) Siehe besonders Ber. 36, II, 2115 (1903).

[2]) Auch das zur Hydrazid- und Aziddarstellung nötige, immerhin etwas teuere Hydrazinhydrat geht nicht verloren, sondern kann aus den salzsauren Mutterlaugen als Stickstoffwasserstoff durch starkes Verdünnen und Abdestillieren zum größten Teil wieder gewonnen werden. Tanatar (Ber. 35, II, 1810 [1902]) hat schon beobachtet, daß aus einer stark verdünnten wäßrigen Lösung von Salzsäure und Stickstoffwasserstoff beim Destillieren erst reiner Stickstoffwasserstoff übergeht.

[3]) Nur in der Asparaginsäurereihe ist in dieser Beziehung ein merkwürdiger Ausnahmefall beobachtet worden.

[4]) Ber. 29, I, 760 (1896). [5]) Ber. 37, II, 2487 (1904).

[6]) Emil Fischer, Vortrag zu Karlsbad, Autoreferat Chem. Zeitung 1902, Nr. 80, 940.

wie der Glycinester selbst, der Anhydridbildung fähig ist.[1]) Auch Emil Fischer hat neuestens ganz analog Diglycylglycinester durch Erhitzen in einen noch nicht näher untersuchten, anhydridartigen Körper übergeführt.[2])

Zum Schlusse möchte ich noch auf merkwürde Umwandlungen der Amidosäuren hinweisen, denen wir begegnet sind bei der Behandlung ihrer Azide mit Alkohol, Ammoniak oder Anilin und nachheriger Hydrolyse der hierbei entstehenden Produkte. Bei der Einwirkung von Ammoniak oder Aminen auf Säureazide tritt bekanntlich je nach den Bedingungen entweder normale Verseifung oder Umlagerung zum Harnstoffabkömmling ein.[3]) Bei den Aziden zweibasischer Säuren kann nun, wie wir fanden, in einem Molekül beides zugleich eintreten. Man gewinnt Körper, die halb Säureamid, halb Harnstoffabkömmling sind. Die Hydrolyse derselben erhellt, wie sich aus den nachfolgenden Abhandlungen ergibt, mit einem Schlage einwandfrei die Natur der zugrunde liegenden Amidosäureketten.

Wie ich früher fand, liefert das aus Hippurazid und Alkohol entstehende Urethan, das Hippenylurethan, $C_6H_5CO.NHCH_2NH.CO_2C_2H_5$, im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5CO.NHCH_2NH.CO_2C_2H_5 + 3H_2O = C_6H_5COOH + 2NH_3 + CH_2O + CO_2 + C_2H_5OH$$

Benzoësäure, Ammoniak, Formaldehyd, Kohlensäure und Alkohol.[4]) Die Reaktion führt somit vom Glykokoll zum Formaldehyd.

In gleicher Weise entsteht nun aus Hippurylalaninazid mit Anilin ein Harnstoffabkömmling von der Formel $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)NH.CO.NHC_6H_5$, der bei der Hydrolyse im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)NH.CO.NHC_6H_5 + 3H_2O = C_6H_5CO.NHCH_2COOH + 2NH_3 + CH_3CHO + CO_2 + C_6H_5NH_2$$

in Hippursäure, Ammoniak, Acetaldehyd, Kohlensäure und Anilin zerfällt. In ganz ähnlicher Weise liefert das aus Benzoyl-

---

[1]) Ber. 37, II, 1300 (1904).
[2]) Ber. 37, II, 2501 (1904).
[3]) Dies. Journ. [2] 50, 292 (1894).
[4]) Das. [2] 52, 267 (1895).

alaninazid in normaler Weise entstehende Urethan, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)NH.CO_2C_2H_5$, die gleichen Spaltungsprodukte:

$$C_6H_5CO.NHCH(CH_3)NH.CO_2C_2H_5 + 3H_2O = C_6H_5COOH + 2NH_3 + CH_3CHO + CO_2 + C_2H_5OH,$$

nur daß natürlich an Stelle von Hippursäure Benzoësäure, an Stelle von Anilin Alkohol auftreten muß.

Noch weit interessanter ist der Verlauf der Hydrolyse bei dem Einwirkungsprodukt von Hippurylasparaginsäureazid auf Alkohol oder Anilin. Die mit Anilin entstehende Verbindung von der Zusammensetzung

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCONHC_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

β-amidobuttersäureazid beim Kochen mit Alkohol entstehende Urethan von der Formel

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2NH.CO_2C_2H_5$$

bei der Hydrolyse im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2NH.CO_2C_2H_5 + 3H_2O = C_6H_5COOH + NH_2CH_2COOH + NH_2CH(CH_3)CH_2NH_2 + CO_2 + C_2H_5OH$$

neben Benzoësäure, Glykokoll, Kohlensäure und Alkohol Propylendiamin liefert. Aus dem Molekül einer substituierten β-Amidobuttersäure erhält man somit bei dieser Umwandlung eine zweisäurige Base aus der Reihe des Äthylendiamins.

Dieser interessante Übergang vom Glykokoll oder anderen Amidosäuren zu komplizierten harnstoffartigen Gebilden, welche bei der Hydrolyse teils Formaldehyd und seine Homologen oder Amidoaldehyd liefern, teils von zweibasischen Monamidosäuren zu einbasischen Diamidosäuren hinüberleiten oder endlich aus einer einbasischen Monamidosäure ein Diamin vom Typus des Putrescins entstehen lassen, führt zu ganz neuen, weittragenden Gesichtspunkten: sehen wir doch eine Reihe von Stoffen, die für synthetische Vorgänge im Organismus gewiß von Bedeutung sind, wie der Formaldehyd, die ferner bei der hydrolytischen Spaltung der Eiweißstoffe auftreten, wie die Diaminosäuren, in relativ einfacher genetischer Beziehung stehen zu den verschiedenen Monamidosäuren. Begegnen wir doch hierbei Körpern derselben Klasse, wie sie auch bei der Fäulnis aus den Eiweißstoffen entstehen!

Natürlich bleibt man weit entfernt davon, einen direkten Zusammenhang dieser im Laboratorium bewirkten Umwandlung von Amidosäuren anzunehmen mit der noch gänzlich unbekannten Art und Weise, in der im lebenden oder abgestorbenen Organismus derartige Prozesse verlaufen. Aber es eröffnet sich doch damit ein weiter Ausblick und zugleich eine lockende Anregung, diesen eigentümlichen Abbau von Amidosäuren experimentell nach den verschiedensten Richtungen hin weiter zu verfolgen.

35. Verkettung von Amidosäuren;

von

Theodor Curtius.

II. Abhandlung.

Über die Bildung von Glycylketten mit Hippurazid;

von

Theodor Curtius und Richard Wüstenfeld.

Wir haben vom Februar 1901 ab das Verhalten des Hippurazids gegen Glykokoll untersucht.[1])

Aus der zu erwartenden Hippurylamidoessigsäure sollten der Ester, das Hydrazid und Azid dargestellt und letzteres wiederum mit Glykokoll kondensiert werden. Es handelte sich also darum, durch wiederholte Verkettung von Amidoessigsäureresten, sog. Glycinylen oder Glycylen, $(NHCH_2CO)''$, mit Hülfe der Azide möglichst lange Glycylketten zu erhalten. Weiter sollte untersucht werden, ob diese Kettenbildung eventl. in einen ringförmigen Zusammenschluß übergeht, wie nach den älteren Untersuchungen von Curtius über die sogen. γ-Säure[2]) vermutet werden durfte. Diese Vermutung hat sich indessen bis zur Hexaglycylkette nicht bestätigt: Die Benzoylpentaglycylamidoessigsäure bildet in offener Kette eine einfache einbasische Säure.[3])

Wir erhielten zunächst bei der Kondensation von Hippurazid mit Glykokoll in alkalischer Lösung ein Produkt, welches sich als vollkommen identisch erwies mit der von Curtius[4]) dargestellten Hippurylamidoessigsäure, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO_2H$.

---

[1]) Vergl. Th. Curtius: Synthetische Versuche mit Hippurazid. Ber. 35, III, 3226 (1902).

[2]) Dies. Journ. [2] 24, 240 (1881); 26, 197 (1882).

[3]) Hat sich inzwischen mit der γ-Säure als identisch erwiesen. Curtius u. Benrath, Ber. 37, II, 1279 (1904).

[4]) Dies. Journ. [2] 24, 239 (1881); 26, 175 (1882).

Den Ester der Hippurylamidoessigsäure hat Curtius[1]) erhalten, indem in eine alkoholische Lösung der Säure trockene Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet wurde. Da jedoch bei dieser Reaktion der größte Teil der Säure natürlicherweise eine tiefergehende Zersetzung erleidet, wiederholten wir die Versuche mit sehr verdünnter alkoholischer Salzsäure nach der Methode von Emil Fischer und Arthur Speier[2]) und erzielten so recht gute Ausbeuten. Den Äthylester erhielt Curtius durch Umsetzung des hippurylamidoessigsauren Silbers mit Jodäthyl. Wir haben die Ausbeute auch hier durch Verwendung von vollkommen trockenem Silbersalz bedeutend erhöhen können.

Das Hydrazid und Azid dieser Säure wurden aus dem Ester in der üblichen Weise gewonnen. Dieses Azid wurde wiederum mit Glykokoll vereinigt und die neue Säure abermals über den Ester und das Hydrazid in das Azid übergeführt.

Man kann die erhaltenen Azide statt mit Glykokoll auch mit dem von Emil Fischer und Ernest Fourneau[3]) dargestellten salzsauren Glycylglykokoll von der Formel $NH_2CH_2CO.NHCH_2COOH, HCl + H_2O$ kombinieren und erhält dann gleich eine um ein $(NHCH_2CO)''$ reichere Säure als mit Glykokoll selbst.

Durch wiederholte Ausführung der Kondensation zwischen dem Azid der zunächst erhaltenen Säure und Glykokoll resp. Glycylglycin erhielten wir endlich eine Säure, in welcher 6 Glycinreste $(NHCH_2CO)''$ an dem einen Ende mit dem Radikale der Benzoësäure $(C_6H_5CO)'$, an dem anderen mit einem Hydroxyl in offener Kette verkuppelt sind.

Nachstehend sind die 6 Säuren mit ihren Schmelzpunkten zusammengestellt:

Benzoylamidoessigsäure (Hippursäure),
$C_6H_5CO.NHCH_2COOH$, Schmelzp. 187°.

Benzoylglycylamidoessigsäure (Hippurylamidoessigsäure),
$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2COOH$, Schmelzp. 206,5°.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **26**, 192 (1882).
[2]) Ber. **28**, III, 3252 (1895).
[3]) Ber. **34**, II, 2870 (1901).

Benzoylbisglycylamidoessigsäure,
$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2COOH$, Schmelzp. 215°–216°.

Benzoyltriglycylamidoessigsäure,
$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2COOH$, Schmp. 235°.

Benzoyltetraglycylamidoessigsäure,
$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2COOH$, Schmelzp. 246°—252°.

Benzoylpentaglycylamidoessigsäure (γ-Säure),
$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2COOH$, Schmelzp. ca. 268°.[1])

Diese Säuren stellen geradezu eine homologe Reihe von Glycylverbindungen[2]) mit der Differenz $(NHCH_2CO)''$ dar.

Sehr merkwürdig ist die große Beständigkeit dieser Glycylketten. Man sollte erwarten, daß bei fortgesetzter Verlängerung der Kette schließlich Ringschließungen oder Spaltungen eintreten müßten; solches ist jedoch in keinem Falle beobachtet worden. Bei der Kondensation traten niemals irgend welche Nebenreaktionen ein; es bildete sich stets in normaler Weise die gewünschte Säure.

Die Säuren sind gut kristallisierende, farblose, in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter lösliche Substanzen von lebhaft saurer Reaktion. In Alkohol sind sie schwerer löslich als in Wasser. Sie bilden farblose, gut kristallisierende Silbersalze, die sich unzersetzt umkristalliseren lassen. In kalten, wäßrigen Alkalien lösen sich die Säuren unter Bildung der entsprechenden Salze leicht auf und werden daraus auf Zusatz von Mineralsäuren unverändert wieder abgeschieden.

Die zugehörigen Ester können gleich dem Benzoylglycylamidoessigsäureester aus den Silbersalzen der Säuren mit Jodäthyl oder aus den freien Säuren mit verdünnter alkoholischer Salzsäure gewonnen werden. Sie sind in Wasser und Äther schwer, in Alkohol leichter löslich.

Die farblosen, kristallisierenden Hydrazide werden wie die Säuren selbst mit steigender Anzahl der Glycyle in Wasser immer schwerer löslich.

Die Azide sind sämtlich feste, kristallisierende Körper

[1]) Benrath fand für die aus Hippursäureester und Glykokoll erhaltene γ-Säure 280°–285°. Ber. 37, II, 1281 (1904).

[2]) Ber. 35, III, 3226 (1902).

von den Eigenschaften des Hippurazids.[1]) Die Löslichkeit in Äther nimmt mit der Verlängerung der Kette wesentlich ab. Im Gegensatz zum Hippurazid lösen sich die höheren Homologen in verdünnter Natronlauge ohne vorübergehende blaue Fluoreszenz. Schnell in einer Flamme erhitzt, verpuffen sie, aber bedeutend schwächer wie Hippurazid, unter starker Rauchentwicklung und Hinterlassung eines braunen Öles, welches beim Erkalten erstarrt.

Die Hydrazide dieser Säuren zeigen die normalen Eigenschaften gewöhnlicher primärer Säurehydrazide z. B. gegenüber Aldehyden. Die Azide liefern mit Alkohol normale Urethane, soweit dies untersucht wurde, und verhalten sich gegen Basen, wie Anilin, je nach den Bedingungen gleichfalls in der erwarteten Weise.

Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure zerfallen obige Säuren glatt in Benzoësäure und die betreffende Anzahl von Glykokollmolekülen.

Benzoylbisglycylamidoessigsäure und die drei höheren, homologen Säuren färben, wie auch alle ihre Derivate, Fehlingsche Lösung violett.

Die von uns erhaltene Benzoylbisglycylamidoessigsäure war nicht identisch mit der von Curtius[2]) auf anderem Wege dargestellten, allerdings nur wenig untersuchten Säure von derselben empirischen Zusammensetzung.

Experimentelles.

Benzoylglycylamidoessigsäure, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2COOH$.

20 g frisch dargestelltes Hippurazid werden in einer Reibschale mit wenig kaltem Wasser innig verrieben und unter häufigem Schütteln in eine mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzte wäßrige Lösung von 9 g Glykokoll nach und nach eingetragen. Sobald sich das Azid in der stets alkalisch gehaltenen Flüssigkeit aufgelöst hat, wird die Lösung in einer Kältemischung gekühlt und mit konzentrierter Salz-

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 243 (1895). [2]) Ber. 16, 756 (1883).

säure versetzt. Dabei scheidet sich unter lebhafter Entwicklung von Stickstoffwasserstoffsäure eine weiße Kristallmasse aus, welche abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkristallisiert wird. Schmelzp. 206,5°.

Die Säure ist völlig identisch mit der bekannten Hippurylamidoessigsäure.[1]) Man erhält bis zu 79 % Ausbeute.

0,1362 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2801 g CO_2 u. 0,0630 g H_2O.
0,1471 g gaben, mit CuO verbrannt, 15,4 ccm N bei 18° u. 757 mm.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_4N_2$ (M = 236):		Gefunden:
C_{11}	132	55,93	56,06 %
H_{12}	12	5,09	5,13 „
N_2	28	11,86	12,03 „

Die Säure wurde im Ölbade etwas über ihren Schmelzpunkt anhaltend erhitzt. Dabei konnte Kohlensäureentwicklung festgestellt werden. In den kälteren Teil des Röhrchens sublimierte etwas Benzoësäure. Die dunkle erkaltete Schmelze gab beim Umkristallisieren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle eine Lösung, aus der sich beim Erkalten oder Konzentrieren nichts schwer lösliches abschied. Der Rückstand gab keine Biuretreaktion.

Benzoylglycylamidoessigsäureäthylester, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2COOC_2H_5$.

1. Darstellung aus benzoylglycylamidoessigsaurem Silber und Jodäthyl.[2])

Eine mit Ammoniak neutralisierte, konzentrirte, wäßrige Lösung von Benzoylglycylamidoessigsäure wird mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und in einer Reibschale mit Alkohol innig verrieben. Der Alkohol wird abgesaugt, das Salz mit Benzol ausgewaschen, auf Ton abgepreßt und bei 60°—70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Man erwärmt 30 g des in Benzol suspendierten Silbersalzes mit einem Überschuß von Jodäthyl zwei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Das Jodsilber und der nach dem Erkalten ausgeschiedene Ester werden abfiltriert und

[1]) Dies. Journ. [2] 24, 240 (1881); 26, 183 (1882).
[2]) Dies. Journ. [2] 26, 192 (1882).

letzterer vom Jodsilber durch Umkristallisieren aus Wasser getrennt. Das benzolische Filtrat hinterläßt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels eine braunrote Kristallmasse, aus der durch Ausziehen mit wenig heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle und einigen Tropfen schwefliger Säure weitere Mengen an reinem Ester gewonnen werden können. Die Ausbeute beträgt bis zu 65 %.

2. Darstellung aus Benzoylglycylamidoessigsäure mit verdünnter alkoholischer Salzsäure.

20 g Benzoylglycylamidoessigsäure werden mit sehr verdünnter 1—2prozent. alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade gelinde bis zur Lösung erwärmt, filtriert und das Filtrat mit Sodalösung neutralisiert. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich der Ester als dicker Kristallbrei aus. Derselbe wird abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Weiße Nädelchen vom bekannten Schmelzp. 117°. Man erhält bis zu 70 % Ausbeute.

Benzoylglycylamidoessigsäurehydrazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2$.

Man erwärmt eine alkoholische Lösung von Benzoylglycylamidoessigsäureäthylester etwa 2 Stunden lang mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Nach kurzer Zeit scheiden sich aus der siedenden Flüssigkeit Kristalle aus, die nach dem Erkalten und längerem Stehenlassen abgepreßt, mit Alkohol gewaschen und aus Wasser umkristallisiert werden. Die eingeengten Filtrate geben ebenso behandelt weitere Mengen Hydrazid. Die Bildung eines Dihydrazids, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHNH.COCH_2NH.COCH_2NH.COC_6H_5$, wie bei der Darstellung des Hippurhydrazids[1]), wurde nicht beobachtet. Benzoylglycylamidoessigsäurehydrazid bildet weiße, silberglänzende Blättchen, die bei 227°—230° schmelzen. Mäßig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. Schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Alkohol. Ausbeute bis zu 85 %.

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 244 (1895).

0,1219 g gaben, mit CuO verbrannt, 25 ccm N bei 26° und 748 mm.

	Ber. für $C_{11}H_{14}O_3N_4$ (M = 250):		Gefunden:
N_4	56	22,4	22,39 %.

Benzalbenzoylglycylamidoessigsäurehydrazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHN:CHC_6H_5$.

Eine wäßrige Lösung des Hydrazids wird mit Benzaldehyd längere Zeit geschüttelt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Die Verbindung ist in Wasser und Äther unlöslich, leichter löslich in Alkohol und bildet farblose Blättchen vom Schmelzp. 215°—217°.

I. 0,1604 g gaben, mit CuO verbrannt, 23,8 ccm N bei 20° und 754 mm.

II. 0,1699 g gaben, mit CuO verbrannt, 25 ccm N bei 18° und 749 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_3N_4$ (M = 338):		Gefunden: I.	II.
N_4	56	16,57	16,84	16,75 %.

Benzoylglycylamidoessigsäureazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.N_3$.

38 g Benzoylglycylamidoessigsäurehydrazid und 14 g Natriumnitrit werden in 2 l warmem Wasser in einem geräumigen Kolben gelöst, auf Zimmertemperatur abgekühlt und, falls die Lösung eine Trübung zeigt, nochmals filtiert. Zu der klaren Flüssigkeit giebt man 50 g Eisessig unter Umrühren und läßt das Reaktionsgemisch $^1/_2$ Stunde lang stehen. Nach einigen Minuten beginnt sich die Lösung zu trüben, worauf die Ausscheidung des unlöslichen Azids sehr bald beendet ist. Das Produkt wird abgesaugt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und auf Tontellern im Exsikkator getrocknet. Benzoylglycylamidoessigsäureazid bildet schneeweiße, mikroskopisch feine Nädelchen, welche bei 109°—110° schmelzen. Schnell in einer Flamme erhitzt, verpufft es unter starker Rauchentwicklung und Hinterlassung eines braunen Öles, welches beim Erkalten erstarrt. Das Azid löst sich leicht in verdünnter Natronlauge, jedoch im Gegensatz zum Hippurazid ohne vorübergehende blaue Fluoreszenz. In Alkohol und Aether ist es schwerer löslich als Hippurazid.

I. 0,1547 g gaben, mit CuO verbrannt, 34 ccm N bei 13° und 755 mm.

II. 0,1563 g gaben, mit CuO verbrannt, 35,7 ccm N bei 18° und 757 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3N_5$ (M = 261):		Gefunden: I.	II.
N_5	70	26,81	25,8	26,85 %.

Benzoylglycylamidoessigsäureanilid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHC_6H_5$.

Man löst das Azid in einer genügenden Menge Äther und versetzt die Flüssigkeit mit der berechneten Menge Anilin. Nach einigen Stunden scheiden sich schön ausgebildete Kristalle ab. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmelzen dieselben bei 238°—240°.

I. 0,1573 g gaben, mit CuO verbrannt, 19,4 ccm N bei 20° und 751 mm.

II. 0,1618 g gaben, mit CuO verbrannt, 19,2 ccm N bei 16° und 755 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{17}O_3N_5$ (M = 311):		Gefunden: I.	II.
N_5	42	13,5	13,92	13,75 %.

Benzoylglycylamidoessigsäureazid und Alkohol, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2NHCOOC_2H_5$.

Das Azid wird mit einem Überschuß von Äthylalkohol am Rückflußkühler so lange gekocht, bis die alsbald stürmisch eintretende Gasentwicklung vollständig beendigt ist. Darauf wird so viel Alkohol zugesetzt, bis das in der Hitze zum Teil schon ausgeschiedene Urethan wieder in Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten und vollkommenen Anskristallisieren wird das erhaltene Produkt abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Das Urethan bildet farblose Blättchen vom Schmelzp. 200°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol.

0,1415 g gaben, mit CuO verbrannt, 19 ccm N bei 17° und 749 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{17}O_4N_5$ (M = 279):		Gefunden:
N_5	42	15,05	15,33 %.

Erhitzt man das Urethan mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt alsbald Formaldehydgeruch auf. Gleichzeitig entweicht

Kohlensäure. Das Urethan zerfällt schließlich hydrolytisch, ganz analog wie Hippenylurethan, $C_6H_5CO.NHCH_2NHCO_2C_2H_5$, das Einwirkungsprodukt von Alkohol auf Hippurazid[1]), in Benzoësäure, 1 Mol. Glycin, 2 Mol. Ammoniak, Formaldehyd, Kohlendioxyd und Alkohol:

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2NHCO_2C_2H_5 + 4H_2O = C_6H_5COOH + NH_2CH_2COOH + 2NH_3 + HCHO + CO_2 + C_2H_5OH.$$

Benzoylbisglycylamidoessigsäure, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2COOH$.

30 g des mit etwas Wasser fein verriebenen Benzoylglycylamidoessigsäureazids werden in eine alkalische, konzentrierte wäßrige Lösung von Glykokoll unter häufigem Schütteln eingetragen. Sollte sich, was zuweilen vorkommt, das Azid in der stets alkalisch gehaltenen Flüssigkeit auch bei längerem Schütteln nicht vollständig auflösen, so filtriert man vom Ungelösten ab und kühlt das Filtrat in einer Kältemischung. Nach Zusatz von konzentrierter Salzsäure scheidet sich unter Entwicklung von Stickstoffwasserstoffsäure Benzoylbisglycylamidoessigsäure sofort kristallinisch ab. Man läßt einige Zeit im Eisbade stehen, saugt dann das Produkt ab und wäscht es mit kaltem Wasser aus. Die Säure wird aus Wasser umkristallisiert und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Bei allmählichem Erkalten der wäßrigen Lösung kristallisiert die Benzoylbisglycylamidoessigsäure in schönen, weißen Blättchen, die bei 215°—216° schmelzen. In kaltem Wasser ist sie schwer, in heißem leicht löslich. In Alkohol ist sie schwerer löslich als in Wasser, in Äther unlöslich. Benzol und Chloroform vermögen auch in der Siedehitze nur sehr wenig aufzunehmen. Benzoylbisglycylamidoessigsäure reagiert lebhaft sauer und färbt Fehlingsche Lösung violett.

0,1829 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3557 g CO_2 und 0,0870 g H_2O.
0,0389 g gaben, mit CuO verbrannt, 5,2 ccm N bei 27° und 740 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{15}O_5N_3$ (M = 293):			Gefunden:
C_{13}	156	53,24	53,05 %
H_{15}	15	5,12	5,25 „
N_3	42	14,33	14,34 „ .

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 267 (1895).

Anstatt das Azid der Benzoylglycylamidoessigsäure mit Glykokoll, kann man auch Hippurazid mit salzsaurem Glycylglykokoll[1]) in alkalischer Lösung kombinieren und erhält so ebenfalls Benzoylbisglycylamidoessigsäure, welche sich in jeder Weise mit der oben beschriebenen als identisch erwies. Schmelzpunkt gleichfalls 215°—216°.

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt verhält sich Benzoylbisglycylamidoessigsäure wie Hippurylamidoessigsäure.

Benzoylbisglycylamidoessigsaures Silber, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2COOAg$.

Man versetzt eine mit Ammoniak neutralisierte, konzentrierte wäßrige Lösung der Säure mit der berechneten Menge Silbernitrat; das Salz scheidet sich sofort quantitativ als dichter, weißer Niederschlag ab. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, läßt sich aber aus kochendem Wasser unzersetzt umkristallisieren. In frischem Zustande bildet es schneeweiße Blättchen, die sich im Licht leicht gelb bis braun färben.

I. 0,2307 g hinterließen beim Glühen 0,0615 g Ag.
II. 0,2286 g hinterließen beim Glühen 0,0616 g Ag.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_5N_3Ag$ (M = 400):		Gefunden: I.	II.
Ag	108	27	26,66	26,94 %.

Benzoylbisglycylamidoessigsäureäthylester, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2COOC_2H_5$.

20 g fein verriebenes und bei 60°—70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes benzoylbisglycylamidoessigsaures Silber werden mit überschüssigem Jodäthyl und ca. 50 ccm Benzol auf dem Wasserbade 2 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten saugt man den Jodsilber und Ester enthaltenden Niederschlag ab und trennt letzteren vom Jodsilber durch mehrmaliges Ausziehen mit kochendem Wasser. Die Benzollösung erstarrt beim Eindampfen auf dem Wasserbade zu einem braunen Kuchen, aus dem durch Ausziehen mit heißem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle und einigen Tropfen schwefliger Säure noch weitere geringe

[1]) Emil Fischer und Ernest Fourneau, Ber. 34, II, 2870 (1901).

Mengen Ester gewonnen werden. Beim langsamen Erkalten der wäßrigen Lösung kristallisiert der Ester in farblosen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 173°. Die Ausbeute beträgt bis zu 65%.

Noch bessere Ausbeuten an Ester erhält man durch Einwirkung von verdünnter alkoholischer Salzsäure auf Benzoylbisglycylamidoessigsäure. Man erwärmt die Säure mit sehr verdünnter alkoholischer Salzsäure gelinde auf dem Wasserbade, bis völlige Lösung eingetreten ist. Nach dem Erkalten neutralisiert man mit Sodalösung und setzt so viel Wasser hinzu, als zur vollständigen Ausscheidung des Esters erforderlich ist. Die Mutterlaugen werden eingedampft und ebenfalls auf Ester verarbeitet. Zur Reinigung wird das so erhaltene Rohprodukt aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute bis zu 80% der Theorie.

0,2638 g gaben, mit CuO verbrannt, 28,85 ccm N bei 12° und 762 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{19}O_5N_3$ (M = 321):		Gefunden:
N_3	42	13,08	13,02 %.

Benzoylbisglycylamidoessigsäurehydrazid, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2CONHNH_2$.

15 g Benzoylbisglycylamidoessigsäureäthylester werden auf dem Wasserbade in der zur Lösung erforderlichen Menge von absolutem Alkohol 2 Stunden lang mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydrazinhydrat am Rückflußkühler erhitzt. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der siedenden Flüssigkeit Kristalle aus, deren Menge sich beim Erkalten noch vermehrt. Man filtriert ab, wäscht mit etwas Alkohol und Äther nach und kristallisiert aus Wasser um. Benzoylbisglycylamidoessigsäurehydrazid bildet farblose Blättchen, welche zwischen 245° und 250° unter Zersetzung schmelzen. In kaltem Wasser ist es schwer, in heißem leichter löslich, in kaltem Alkohol unlöslich und beim Erwärmen darin schwer löslich. Die Ausbeute beträgt bis zu 70% der Theorie.

0,1512 g gaben, mit CuO verbrannt, 31 ccm N bei 22° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{17}O_4N_5$ (M = 307):		Gefunden:
N_5	70	22,8	22,72 %.

Benzoylbisglycylamidoessigsäureazid, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2CON_3$.

8 g Benzoylbisglycylamidoessigsäurehydrazid werden unter Zusatz von 8,3 g Eisessig in 1,5 l Wasser gelöst und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die klare Flüssigkeit versetzt man unter Umrühren mit einer wäßrigen Lösung von 2,3 g Natriumnitrit und läßt eine halbe Stunde lang stehen. Nach einiger Zeit scheidet sich das Azid in farblosen, feinen Nädelchen an der Oberfläche der Flüssigkeit aus. Man filtriert ab, wäscht mit kaltem Wasser nach und trocknet im Exsikkator über Schwefelsäure. Benzoylbisglycylamidoessigsäureazid schmilzt bei 162°[1]) und ist in Alkohol und Äther unlöslich. In Natronlauge ist es schwerer löslich als die früheren Homologen. Auf dem Spatel verpufft es nur schwach unter Hinterlassung eines braunen Öles.

0,1487 g gaben, mit CuO verbrannt, 33,2 ccm N bei 14° und 756 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_4N_6$ (M = 318):			Gefunden:
N_6	84	26,41	26,13 %

Benzoyltriglycylamidoessigsäure, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_3.NHCH_2COOH$.

2 g fein zerriebenes Benzoylbisglycylamidoessigsäureazid werden mit einer etwas mehr als die berechnete Menge enthaltenden alkalischen Lösung von Glykokoll so lange geschüttelt, bis alles Azid in Lösung gegangen ist. Nachdem man geringe Mengen von event. ungelöst gebliebener Substanz abfiltriert hat, kühlt man in einer Kältemischung ab und versetzt mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure. Die Säure scheidet sich sofort unter Entwicklung von Stickstoffwasserstoff kristallinisch ab. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man die Benzoyltriglycylamidoessigsäure beim langsamen Erkalten in farblosen, silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 235°. Benzoyltriglycylamidoessigsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich. In Alkohol, wie auch in den übrigen organischen Solventien ist sie unlöslich.

---

[1]) Levy fand den Schmelzpunkt bedeutend höher bei ca 236°. Vergleiche die nachstehende III. Abhandlung.

Sie zeigt lebhaft saure Reaktion und färbt Fehlingsche Lösung violett. In wäßrigen Alkalien löst sie sich auf unter Bildung des entsprechenden Salzes und wird daraus durch Zusatz von verdünnten Mineralsäuren wieder abgeschieden. Die Ausbeute beträgt bis zu 80% der Theorie.

0,1413 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2660 g CO_2 und 0,0684 g H_2O.
0,1007 g gaben, mit CuO verbrannt, 14,3 ccm N bei 22° und 752 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{18}O_6N_4$ (M = 350):			Gefunden:
C_{15}	180	51,43	51,34 %
H_{18}	18	5,14	5,37 „
N_4	56	16,00	15,91 „.

In noch besserer Ausbeute erhält man die Säure durch Kondensation von Benzoylglycylamidoessigsäureazid mit salzsaurem Glycylglykokoll. Die Darstellung gleicht der oben beschriebenen in allen Punkten.

0,25 g gaben, mit CuO verbrannt, 33,8 ccm N bei 13° und 750 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{18}O_6N_4$ (M = 350):			Gefunden:
N_4	56	16	15,77 %.

Benzoyltriglycylamidoessigsaures Silber, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_3.NHCH_2COOAg$.

Man versetzt eine mit Ammoniak neutralisierte, konzentrierte wäßrige Lösung der Benzoyltriglycylamidoessigsäure mit der berechneten Menge Silbernitratlösung. Das sich sofort quantitativ abscheidende Silbersalz wird abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert. In frischem Zustande bildet es schneeweiße Täfelchen, die sich am Lichte bräunlich färben. Es löst sich außerordentlich leicht in Ammoniak. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in heißem und läßt sich daraus unzersetzt umkristallisieren.

I. 0,1915 g hinterließen beim Glühen 0,0460 g Ag.
II. 0,1100 g hinterließen beim Glühen 0,0262 g Ag.

Berechnet für $C_{15}H_{17}O_6N_4Ag$ (M = 457):			Gefunden: I.	II.
Ag	108	23,64	24,02	23,81 %.

Benzoyltriglycylamidoessigsäureäthylester, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_3.NHCH_2COOC_2H_5$.

10 g mit Alkohol und Benzol gut ausgewaschenes Silbersalz werden bei 60°—70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet,

fein verrieben und mit etwa 30 ccm Benzol und 10 g Jodäthyl auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 8 Stunden lang erhitzt. Man filtriert nach dem Erkalten ab und zieht den Jodsilber und Ester enthaltenden Rückstand mehreremal mit heißem Wasser aus. Der Ester geht in Lösung und scheidet sich aus den vereinigten Filtraten beim Erkalten kristallinisch ab. Beim Umkristallisieren aus Wasser erhält man farblose Blättchen vom Schmelzp. 213°, welche in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem leichter löslich sind. In Alkohol löst sich der Ester auch in der Wärme nur sehr schwer. In den übrigen organischen Solventien ist er unlöslich. Ausbeute bis zu 84 %.

0,1754 g gaben, mit CuO verbrannt, 23 ccm N bei 19° und 760 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{22}O_8N_4$ (M = 378):		Gefunden:
N_4	56	14,81	15,07 %

Benzoyltriglycylamidoessigsäurehydrazid, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_3.NHCH_2CONHNH_2$.

Wegen der Schwerlös Esters in Alkohol mußte die übliche Methode zur Darstellung der Hydrazide etwas modifiziert werden.

5 g Benzoyltriglycylamidoessigsäureäthylester werden in einer kleinen Reibschale mit überschüssigem Hydrazinhydrat innig verrieben, wobei geringe Temperaturerhöhung stattfindet und das Reaktionsgemisch eine gelbe Farbe annimmt. Zur vollständigen Überführung des Esters in das Hydrazid wird das Produkt auf dem Wasserbade in einem kleinen Rundkolben am Rückflußkühler etwa eine Stunde lang gelinde erwärmt und das überschüssige Hydrazinhydrat zunächst auf dem Wasserbade, dann im Exsikkator verdampft. Der Rückstand wird aus Wasser umkristallisiert. Das Hydrazid bildet kleine farblose Blättchen vom Schmelzp. 268°, welche in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich sind. In Alkohol und den übrigen organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Die Ausbeute beträgt bis zu 90 % der Theorie.

0,0628 g gaben, mit CuO verbrannt, 12,5 ccm N bei 16° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{20}O_5N_6$ (M = 364):		Gefunden:
N_6	84	23,08	23,08 %

Benzoyltriglycylamidoessigsäureazid, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_3.NHCH_2CON_3$.

Man löst 2 g Benzoyltriglycylamidoessigsäurehydrazid und 0,5 g Natriumnitrit in 1 l heißem Wasser auf, läßt auf Zimmertemperatur abkühlen und säuert die klare Lösung mit Eisessig an. Man schüttelt gut durch und läßt eine halbe Stunde stehen. Nach einiger Zeit scheidet sich das Azid in Form eines etwas gelblich gefärbten Kristallschaumes auf der Oberfläche der Flüssigkeit aus. Man filtriert ab, wäscht mit kaltem Wasser aus und trocknet im Exsikkator über Schwefelsäure. Benzoyltriglycylamidoessigsäureazid schmilzt unscharf bei 245° bis 258°. In Äther und Alkohol ist es unlöslich, schwer löslich in Natronlauge ohne Fluorescenz. Auf dem Spatel erhitzt, verpufft es schwach unter Rauchentwicklung; es hinterbleibt ein dunkelbraunes, beim Erkalten erstarrendes Öl. Die Ausbeute beträgt 45—50% der Theorie.

Die Analyse der Substanz ließ zwar keinen Zweifel, daß das erwartete Azid vorlag, gab aber stets zu wenig Stickstoff.

Benzoyltetraglycylamidoessigsäure, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_4.NHCH_2COOH$.

1 g Benzoyltriglycylamidoessigsäureazid wird mit der äquivalenten Menge Glykokoll in alkalischer Lösung in bekannter Weise kondensiert und die neue Säure durch Zusatz von Salzsäure aus der Flüssigkeit abgeschieden. Beim Umkristallisieren aus Wasser erhält man kleine, farblose Blättchen, welche sich bei 240° bräunen und bei 246°—252° unter starker Zersetzung schmelzen. Benzoyltetraglycylamidoessigsäure ist in kaltem Wasser und in Alkohol unlöslich, in heißem Wasser leichter löslich.

0,1878 g gaben, mit CuO verbrannt, 28 ccm N bei 17° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{21}O_7N_5$ (M = 407):		Gefunden:
N_5	70	17,19	17,21 %.

Von dieser Säure konnten bisher nur sehr geringe Mengen dargestellt werden.

Benzoylpentaglycylamidoessigsäure, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_5.NHCH_2COOH$.

Um auch noch zu dieser Säure zu gelangen, wurden äquivalente Mengen von Benzoyltriglycylamidoessigsäureazid und salzsaurem Glycylglykokoll in alkalischer Lösung kondensiert und die Säure mit Salzsäure ausgefällt. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhält man die Säure in Blättchen die sich bei 250° bräunen und unscharf bei 268° unter starker Zersetzung schmelzen. Benzoylpentaglycylamidoessigsäure ist in kaltem Wasser unlöslich, leichter löslich in heißem. In Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich.

Sowohl die Benzoyltetra- wie die Benzoylpentaglycylamidoessigsäure lösen sich in Alkalien unter Bildung der betreffenden Alkalisalze; auf Zusatz von Mineralsäuren scheiden sich beide unverändert wieder aus.

0,0501 g gaben, mit CuO verbrannt, 8 ccm N bei 19° und 752 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{24}O_8N_6$ (M = 464):		Gefunden:
N_6	84	18,1	18,15 %.

Experimentell abgeschlossen Juli 1902.

36. Verkettung von Amidosäuren;

von

Theodor Curtius.

III. Abhandlung.

Weitere Untersuchungen über die Bildung von Glycylketten mit Hippurazid;

von

Theodor Curtius und Leo Levy.

Wir haben die Untersuchung der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen benzoylierten Glycylketten noch erweitert, indem es uns gelang, auf verschiedenen anderen Wegen dieselben darzustellen und die Kette bis zum Benzoylhexaglycylglycin, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_6.NHCH_2COOH$, zu verlängern.

Vom Hippurazid ausgehend, stellten wir durch Kondensation mit Glycylglycinester in chloroform-ätherischer Lösung — analog dem von Hans Curtius angegebenen Verfahren[1]) — den Benzoyldiglycylglycinester, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2CO_2C_2H_5$, dar, der sich als völlig identisch erwies mit dem von Wüstenfeld und mir[2]) aus der Säure gewonnenen Ester.

Das Benzoyldiglycylglycinazid, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2CO.N_3$, das übrigens nicht den von Wüstenfeld[2]) angegebenen Schmelzp. 162° zeigte, sondern erst bei ca. 236° schmilzt, nachdem es sich bei 228° zu bräunen begonnen, wurde mit salzsaurem Glycylglycin nach Schotten-Baumann kondensiert. So wurde das bereits aus Benzoyltriglycylglycinazid und Glykokoll dargestellte Benzoyltetraglycylglykokoll, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_4.COOH$, erhalten.

---

[1]) Ber. 37, II, 1299, Anm. 2 (1904). Vergleiche ferner die nachstehende VI. Abhandlung.

[2]) Ber. 35, III, 3227 (1902). Vergleiche ferner die vorstehende II. Abhandlung.

Aus dem Silbersalz der Benzoyltetraglycylamidoessigsäure wurde mit Jodäthyl der Aethylester, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_4.CO_2C_2H_5$, und aus diesem das Hydrazid, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_4.CONHNH_2$, gewonnen. Den Ester aus der freien Säure mit alkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure darzustellen, gelang nicht; es trat hierbei immer Zersetzung, Geruch nach Benzoësäureester und Rotfärbung ein. Denselben Ester erhielten wir ferner auch durch direkte Vereinigung von Benzoyldiglycylglycinazid und Glycylglycinester nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Triazid}}{C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2CO.N_3} + \underset{\text{Glycylglycinester}}{NH_2CH_2CO.NHCH_2CO_2C_2H_5} =$$

$$\underset{\text{Pentaester}}{C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_4.NHCH_2CO_2C_2H_5} + N_3H$$

und aus Benzoyltriglycylglycinazid und Glykokollester:

$$\underset{\text{Tetraazid}}{C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_3.NHCH_2CO.N_3} + \underset{\text{Glycinester}}{NH_2CH_2CO_2C_2H_5} =$$

$$\underset{\text{Pentaester}}{C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_4.NHCH_2CO_2C_2H_5} + N_3H.$$

Das entsprechende Azid zu gewinnen, gelang unerwarteter Weise nicht, weder auf dem gewöhnlichen Wege aus dem Hydrazid in wäßriger Lösung mit Nitrit und Eisessig, noch auch durch Einleiten der aus Arsenik und Salpetersäure erhaltenen Stickoxyde in einen Brei des salzsauren Hydrazids.

Da das Azid des Benzoyltetraglycylglycins zu weiteren Synthesen nicht zur Verfügung stand, haben wir das Hydrazid des nächst höheren Homologen, das Benzoylpentaglycylglycinhydrazid auf folgendem Wege dargestellt: Benzoyltriglycylglycinazid und Glycylglycinester ergaben nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Tetraester}}{C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_3.NHCH_2CO.N_3} + \underset{\text{Glycylglycinester}}{NH_2CH_2CO.NHCH_2CO_2C_2H_5} =$$

$$\underset{\text{Hexaester}}{C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_5.NHCH_2CO_2C_2H_5} + N_3H,$$

den Benzoylpentaglycylglycinäthylester $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_5.NHCH_2CO_2C_2H_5$. Derselbe erwies sich als identisch mit dem von Curtius und Benrath[1]) aus der sogen. γ-Säure dar-

[1]) Ber. 37, II, 1282 (1904).

gestellten Ester. Das aus diesem Ester entstehende Hydrazid konnte nicht rein erhalten werden, sodaß die Überführung in das Azid wenig einladend war, um weitere Versuche zu unternehmen, zu noch längeren Glycylketten zu gelangen.

Inzwischen war die sogen. Biuretbase als Triglycylglycinester[1]) erkannt worden. Zu ihrer Charakterisierung diente u. a. auch das Produkt, welches mit Benzoylchlorid daraus erhalten wurde.[2]) Dasselbe war identisch mit Benzoyltriglycylglycinester, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_3.NHCH_2CO_2C_2H_5$.

Die Azide der in der vorherigen Abhandlung beschriebenen Säuren mußten daher ebenso mit diesem Triglycylglycinester reagieren, wie mit Glycinester oder Glycylglycinester. Diese Kondensation gelingt in der Tat in Chloroformlösung. Wir erhielten so zunächst aus Hippurazid und Biuretbase[3]) unmittelbar denselben Benzoyltetraglycylglycinester, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_4.NHCH_2CO_2C_2H_5$, welchen wir auf den vorhin angegebenen Wegen gewonnen hatten. Durch Kombination der Biuretbase mit Hippurylamidoessigsäureazid gelangten wir weiter zu dem bereits oben erwähnten Benzoylpentaglycylglycinester, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_5.NHCH_2CO_2C_2H_5$. So war mit Hilfe der Biuretbase unter Umgehung des systematischen Aufbaues der Glycylketten, der durch die Unmöglichkeit, das Benzoyltetraglycylglycinazid darzustellen, unterbrochen worden war, die Gewinnung des nächst höheren Homologen gelungen. Ein Versuch, die Biuretbase auch mit dem noch zugänglichen Benzoyltriglycylglycinazid zu kondensieren, konnte bis jetzt noch nicht unternommen werden.

Bei allen bisher beschriebenen Versuchen mußten die Azide immer mit Amidosäuren oder deren Estern kondensiert werden, um daraus zunächst die Hydrazide und aus diesen endlich die höheren homologen Azide zu erhalten. Wenn es gelang, das Hydrazid des Glycins selbst mit den Aziden zu kombinieren, so wurde dadurch die ganze Methode wesentlich vereinfacht.

---

[1]) Curtius, Ber 37, II, 1285 (1904).
[2]) Ebenda, 1298.
[3]) Ebenda, 1299.

Glycinhydrazid war bisher noch unbekannt. Läßt man Hydrazinhydrat in der Wärme auf frisch bereiteten Glycinester einwirken, so tritt unter Ammoniakentwicklung Zersetzung ein. Läßt man dagegen Glykokollester und Hydrazinhydrat bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage stehen, so erstarrt die Masse im Vakuum über Schwefelsäure zu dem schön krystallisierenden Hydrazid des Glykokolls, $NH_2CH_2.CONHNH_2$.

Glycinhydrazid gibt in wäßriger Lösung intensiv rote Biuretreaktion. Auch das Glycinamid soll mit Fehlingscher Lösung Rotfärbung zeigen.[1]) Bemerkenswert ist, daß das Benzoylderivat des Glycinhydrazids, das Hippurhydrazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CONHNH_2$, keine Biuretreaktion gibt. Dieses verschiedene Verhalten des Glycinhydrazids und seiner Benzoylverbindung bestätigt die von Emil Fischer ausgesprochene Ansicht, wonach saure Gruppen im Molekül die Biuretreaktion aufheben können.[2])

Dem Glykokollamid ist das Glycinhydrazid auch insofern ähnlich, als beide stark hygroskopisch sind und beim Stehen an der Luft Kohlensäure anziehen. Während aber Glycinamid nur 1 Mol. Salzsäure aufnimmt, enthält das Chlorhydrat des Glycinhydrazids, $HCl, NH_2CH_2CONHNH_2, HCl$, 2 Mol. Salzsäure.

Mit Aldehyden, Ketonen, Säureanhydriden und Säurechloriden oder Aziden reagiert Glycinhydrazid in der Weise, daß entweder eine oder beide Amidogruppen angegriffen werden. Z. B. entsteht mit Benzaldehyd zunächst das Benzalglycinhydrazid, $NH_2CH_2CONHN:CHC_6H_5$, Salicylaldehyd gab sofort die doppelt substituierte Verbindung, $C_6H_4(OH)CH:NCH_2CONHN:CHC_6H_4(OH)$. Mit 2 Mol. Aceton bildete sich der Körper $(CH_3)_2C:NCH_2CONHN:C(CH_3)_2$. Acetessigsäure kondensierte sich nur monomolekular zu der Verbindung

$$NH_2CH_2CONHN:C\begin{matrix}CH_3\\ \diagdown\\ \diagup\\ CH_2CO_2C_2H_5\end{matrix}.$$

[1]) H. Schiff, Ann. Chem. 310, 37 Anm. 10 (1900).
[2]) Ber. 35, I, 1105 (1902).

Daß der Acetessigester hierbei mit der Amidogruppe des Hydrazinrestes reagiert, erkennt man daran, daß das Produkt Fehlingsche Lösung nicht mehr zu reduzieren vermag. Mit Essigsäureanhydrid liefert Glycinhydrazid eine Diacetylverbindung, $CH_3CO.NHCH_2CONHNH.COCH_3$, welche das Acetylderivat des von Radenhausen[1]) erhaltenen Acetursäurehydrazids, $CH_3CO.NHCH_2CONHNH_2$, darstellt.

Schüttelt man Glycinhydrazid in Chloroformlösung oder nach Schotten-Baumann in schwach alkalischer wäßriger Lösung mit Benzoylchlorid, so entsteht die Dibenzoylverbindung, $C_6H_5CO.NHCH_2CONHNH.COC_6H_5$, das Benzoylderivat des Hippurhydrazids.

Untersucht wurde ferner die Einwirkung von Aziden auf Glykokollhydrazid. Dabei zeigte sich, daß die Azide nur mit der stärker basischen einfachen Amidogruppe reagieren So entstand aus Hippurazid und Glycinhydrazid das bereits früher beschriebene Hippurylamidoessigsäurehydrazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CONHNH_2$,[2]) im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Hippurazid}}{C_6N_5CO.NHCH_2CO.N_3} + \underset{\text{Glycinhydrazid}}{NH_2CH_2CONHNH_2} =$$

$$\underset{\text{Hippurylamidoessigsäurehydrazid}}{C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CONHNH_2} + N_3H.$$

Das zur Charakterisierung aus dem so gewonnenen Hydrazid dargestellte Benzalderivat, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CONHN:CHC_6H_5$ — wie das Azid $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.N_3$ — waren identisch mit den auf anderem Weg erhaltenen Verbindungen.

Salzsaures Glycinhydrazid sollte bei der Einwirkung von 2 Mol. Natriumnitrit Diazoessigsäureazid, N_2CHCON_3, liefern können unter gleichzeitiger Diazotierung beider Amidogruppen. Wenn hierbei unter dem Einfluß der Säure der Diazostickstoff eliminiert wurde, mußte das bekannte Glykolazid[3]), $CH_2(OH)$.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 442 (1895).

[2]) Curtius, Ber. 35, III, 3227 (1902). Vergleiche ferner die vorhergehende II. Abhandlung.

[3]) Curtius, Dies Journ. [2] 52, 225 (1895). Ber. 34, II, 2795 (1901).

CON_3, entstehen. Beim Diazotieren trat nur geringe Stickstoffentwicklung ein. Durch Äther konnte aber der wäßrigen, langsam sich zersetzenden Lösung nichts entzogen werden. Nähere Untersuchungen über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Glycinhydrazid stehen noch aus.

Experimentelles.

Benzoyldiglycylamidoessigsäureäthylester, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2CO_2C_2H_5$.

Man löst frisch dargestelltes, trockenes Hippurazid in Chloroform, filtriert wenn nötig und gibt unter stetem Umrühren eine Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Glycylglycinester in Chloroform hinzu. Das Gemisch bleibt zunächst klar, erst beim Verdunsten des Chloroforms scheidet sich der gebildete Ester als grauer, unscheinbarer Körper ab, während gleichzeitig heftiger Geruch nach Stickstoffwasserstoffwasserstoff auftritt. Der Rückstand wird aus heißem Wasser umkristallisiert und zeigte die früher angegebenen Eigenschaften. Schmelzp. 173° [1]) Man kann auch aus der Chloroformlösung den Ester mit viel Äther als dicken, gelatinösen Niederschlag fällen, der beim Trocknen stark zusammenschrumpft. Die Ausbeute beträgt 70—75%.

0,0995 g gaben, mit CuO verbrannt, 11,45 ccm N (19°, 752 mm).

	Ber. für $C_{15}H_{19}O_5N_5$ (M = 321):		Gefunden:
N_5	42	13,08	13,08 %.

Eine wäßrige Lösung des nach der bekannten Vorschrift [2]) dargestellten Hydrazids der Benzoyldiglycylamidoessigsäure

---

[1]) Ber. 35, III, 3227 (1902). Vergleiche ferner die vorstehende II. Abhandlung.

[2]) Vergleiche die vorstehende II. Abhandlung.

wird mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und mit Benzaldehyd längere Zeit geschüttelt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden nach einigem Stehen abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus viel Alkohol umkristallisiert. Benzalbenzoyldiglycylglycinhydrazid ist in Wasser und Äther unlöslich, in Alkohol schwer löslich. Farblose, kleine Blättchen vom Schmelzpunkt 264° bis 265°.

0,1190 g gaben, mit CuO verbrannt, 18,35 ccm N (18°, 759 mm).

	Ber. für $C_{20}H_{21}O_4N_5$ (M = 395):		Gefunden:
N_5	70	17,72	17,79 %

Benzoyltetraglycylglycin, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_4.NHCH_2COOH$.

Diese bereits aus Benzoyltriglycylglycinazid und Glykokoll dargestellte Säure[1]) erhielten wir aus Benzoyldiglycylglycinazid, indem letzteres in alkalischer Lösung mit salzsaurem Glycylglycin zusammengerieben und dann mit Salzsäure versetzt wurde. Die alkalische Flüssigkeit wird vorteilhaft unter häufigem Schütteln gelinde erwärmt. Die Ausbeute betrug nur bis gegen 40%. Die so erhaltene Benzoyltetraglycylamidoessigsäure zeigte die angegebenen Eigenschaften und schmolz nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 252°—253°.

Bringt man Benzoyltetraglycylamidoessigsäure feucht über Schwefelsäure ins Vakuum, so verwandelt sie sich in eine gelbliche, hornähnliche Masse. Letztere reagiert ebenfalls sauer, ist sehr schwer löslich im Wasser und quillt mit Fehlingscher Lösung violett auf. Bei 228° färbt sie sich braun und schmilzt plötzlich bei 242°—243° unter starker Zersetzung. Löst man das Produkt in kochendem Wasser, so fällt beim Erkalten ein weißer Körper aus, der nach dem Trocknen an der Luft wieder die Eigenschaften der Säure von Wüstenfeld besitzt. Der hornähnliche Körper entsteht, wie sich aus den nachstehenden Analysen ergibt, aus der Säure durch Aufnahme von einem Molekül Wasser.

---

[1]) Vergleiche die vorstehende II. Abhandlung.

0,1100 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,1948 g CO_2 und 0,0561 g H_2O.
0,1047 g gaben, mit CuO verbrannt, 14,58 ccm N (18°, 755 mm).

	Ber. für $C_{17}H_{21}O_7N_5 + H_2O$ (M = 425):		Gefunden:
C_{17}	204	48,00	48,30 %
H_{23}	23	5,41	5,71 „
N_5	70	16,47	15,98 „.

Benzoyltetraglycylamidoessigsaures Silber, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_4.NHCH_2COOAg$.

Man löst die Säure in möglichst wenig kochendem Wasser neutralisiert mit Ammoniak und versetzt nach dem Erkalten mit etwas mehr als der berechneten Menge Silbernitratlösung. Das noch nicht beschriebene Salz scheidet sich sofort als weißer, voluminöser Niederschlag ab. Letzterer wird nach dem Abfiltrieren mit absolutem Alkohol durchgerührt, abgesaugt, sodann wiederum mit absolutem Alkohol und schließlich mit Benzol gut ausgewaschen. Man trocknet bei 60° bis zur Gewichtskonstanz. In Ammoniak ist das Silbersalz außerordentlich leicht löslich, in kaltem Wasser sogut wie unlöslich. Am Lichte färbt es sich bald dunkel.

0,1627 g gaben beim Glühen 0,0345 g Ag.

	Ber. für $C_{17}H_{20}O_7N_5Ag$ (M = 514):		Gefunden:
Ag	108	21,01	21,20 %.

Benzoyltetraglycylamidoessigsäureäthylester, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_4.NHCH_2CO_2C_2H_5$.

1. Darstellung aus benzoyltetraglycylamidoessigsaurem Silber und Jodäthyl.

2 g bei 60° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Silbersalz werden mit etwa 15 ccm Benzol und 2 g Jodäthyl 10 Stunden lang auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird der entstandene Ester dem abgesaugten Rückstand durch mehrmaliges Aufkochen mit Wasser entzogen. Aus den vereinigten wäßrigen Filtraten scheidet sich beim Erkalten ein gelblicher Niederschlag ab, der nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 244°—246° schmilzt. Auf

dem Spatel hinterläßt der Ester beim Erhitzen schwer verbrennliche Kohle. In kaltem Wasser ist die Substanz sehr schwer löslich, in Alkohol und in den übrigen organischen Solventien unlöslich. Die Ausbeute beträgt bis 70%.

2. Darstellung aus Benzoyldiglycylglycinazid und Glycylglycinester.

1,2 g Glycylglycinester werden in einer Reibschale mit so viel Chloroform übergossen, daß völlige Lösung erfolgt. Hierzu wird unter dauerndem Rühren eine innige Mischung von 2 g Azid mit Chloroform allmählich hinzugefügt. Nach längerem Durcharbeiten wird die Masse dickflüssig. Man versetzt dann mit Äther, filtriert und kristallisiert den Niederschlag aus viel Wasser um. Der so gewonnene Ester gleicht dem nach 1. dargestellten, nur zeigt er nicht den Stich ins Gelbliche. Ausbeute ca. 60%.

3. Darstellung aus Benzoyltriglycylglycinazid und Glycinester.

Benzoyltriglycylamidoessigsäureazid wird, in Chloroform suspendiert, zu einer Chloroformlösung von frisch dargestelltem Glykokollester hinzugegeben. Im übrigen wird, wie unter 2 angegeben, verfahren.

0,0840 g gaben, mit CuO verbrannt, 11,9 ccm N bei 22° u. 751 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{25}O_7N_5$ (M = 435):		Gefunden:
N_5	70	16,09	15,87 %.

Benzoyltetraglycylglycinhydrazid, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_4.NHCH_2CONHNH_2$.

Wegen der Unlöslichkeit des Esters in Alkohol mußte die übliche Methode zur Darstellung des Hydrazids in ähnlicher Weise modifiziert werden, wie dies schon bei der Gewinnung des Benzoyltriglycylglycinhydrazids beschrieben ist.[1])

[1]) Vergleiche die vorstehende II. Abhandlung.

Man reibt in einer Schale den Ester mit etwas absolutem Alkohol an und gibt unter Umrühren tropfenweise überschüssiges Hydrazinhydrat hinzu, wobei der Brei eine schmutzig gelbe Farbe annimmt. Die Mischung wird darauf ca. 2 Stunden lang nach weiterem Zusatz von absolutem Alkohol auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Man destilliert dann Alkohol und Hydrazinhydrat ab und entfernt den Rest des letzteren durch Evakuieren des noch warmen Kolbens. Der graue Rückstand wird durch Umkristallisieren aus viel Wasser gereinigt. Das Hydrazid schmilzt bei 268°—269° unter starker Zersetzung. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich. Von Alkohol und den sonstigen organischen Lösungsmitteln wird es gar nicht aufgenommen. Ausbeute 70%.

0,0484 g gaben, mit CuO verbrannt, 9,5 ccm N (20°, 760 mm).

	Ber. für $C_{17}H_{23}O_6N_7$ (M = 421):		Gefunden:
N_7	98	23,24	22,54 %.

Salzsaures Benzoyltetraglycylglycinhydrazid, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_4.NHCH_2CONHNH_2,HCl$.

Das Hydrazid wird mit konzentrierter Salzsäure verrieben und im Vakuum über Kali stehen gelassen. Es scheidet sich bald ein weißes, kristallinisches Pulver aus, das sich bei 220° zu bräunen beginnt und bei ungefähr 252° schmilzt.

In kaltem Wasser ist die Substanz schwer löslich, beim Erwärmen damit tritt Zersetzung ein.

Versuche zur Darstellung des Benzoyltetraglycylglycinazids, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_4.NHCH_2CON_3$.

Man löst das vorher beschriebene Hydrazid in warmem Wasser unter Zusatz von Salzsäure. Nach dem Erkalten wird von einer geringen Ausscheidung abfiltriert, das Filtrat in eine Kältemischung gebracht und mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Man filtriert nach halb-

stündigem Stehen den erhaltenen Niederschlag ab, wäscht mit kaltem Wasser nach und trocknet schnell auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure. Die Substanz schmilzt unscharf bei 254° bis 255° und ist in Wasser sowie in den organischen Lösungsmitteln unlöslich.

0,0798 g gaben, mit CuO verbrannt, 12,9 ccm N (23°, 751 mm).

	Berechnet für $C_{17}H_{20}O_6N_8$ (M = 432):		Gefunden:
N_8	112	25,92	18,08 %.

Die erhaltene Verbindung ist also nicht das gesuchte Azid. Sie entwickelte beim Kochen mit Alkohol keinen Stickstoff, sondern blieb hierbei anscheinend unverändert und zeigte danach fast den gleichen Schmelzp. 250°—251°. Bei dem Kochen mit Natronlauge und nachherigen Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure entstanden nur Spuren von Stickstoffwasserstoff.

Bei einem zweiten Versuche wurde das salzsaure Hydrazid mit wenig Wasser verrieben, die Masse auf die innere Wandung eines kleinen Becherglases gestrichen und ca. 2 Stunden lang unter Kühlung ein langsamer Strom von roten Gasen, wie sie aus Arsenik und Salpetersäure entstehen, darüber geleitet, wobei gleichzeitig der Brei häufig umgewandt wurde.[1]) Das entstehende Produkt war hellbraun gefärbt und zeigte nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure dieselben Eigenschaften wie die beim ersten Versuche erhaltene Substanz.

Benzoylpentaglycylamidoessigsaures Silber, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_5.NHCH_2COOAg$.

Benzoylpentaglycylamidoessigsäure wird nach der in der vorhergehenden Abhandlung mitgeteilten Vorschrift aus Benzoyltriglycylglycinazid und salzsaurem Glycylglycin dargestellt und, wie oben bei der Benzoyltetraglycylamidoessigsäure beschrieben, in das Silbersalz übergeführt. Letzteres ist in seinen Eigen-

[1]) Dies. Journ. [2] 64, 430 (1901).

schaften dem benzoyltetraglycylamidoessigsaurem Silber äußerst ähnlich.[1])

Benzoylpentaglycylamidoessigsäureäthylester, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_5.NHCH_2CO_2C_2H_5$.

1. Darstellung aus benzoylpentaglycylamidoessigsaurem Silber und Jodäthyl.

Das gut getrocknete Silbersalz wird mit Benzol innig verrieben und auf dem Wasserbade 8 Stunden lang mit Jodäthyl am Rückflußkühler erwärmt. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag filtriert und wiederholt mit viel Wasser ausgekocht. Beim Erkalten der wäßrigen Lösung scheidet sich der Ester als gelblich gefärbtes Pulver ab vom Schmelzpunkt 258°—263°. In kaltem Wasser ist die Substanz schwer löslich, in den gebräuchlichen organischen Solventien völlig unlöslich.

2. Darstellung aus Benzoyltriglycylamidoessigsäureazid und Glycylglycinester.

2 g frisch dargestellter Glycylglycinester wird trocken mit ebenfalls frisch bereitetem Benzoyltriglycylamidoessigsäureazid zusammengerieben. Man gibt dann unter Umrühren Chloroform hinzu und filtriert nach einstündigem Schütteln ab. Die graue Masse wird aus viel Wasser umkristallisiert. Der so dargestellte Ester war identisch mit dem aus dem Silbersalz gewonnenen. Ausbeute ungefähr 60 % der Theorie.

0,1221 g gaben, mit CuO verbrannt, 18,2 ccm N bei 23° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{28}O_8N_6$ (M = 492):		Gefunden:
N_6	84	17,07	16,78 %.

[1]) Ich habe bei dieser Veröffentlichung einige Analysen, welche Herr Levy mit sehr geringen Mengen Substanz ausgeführt hat, weil zu wenig ausschlaggebend, weggelassen. Curtius.

Aus dem Ester wurde das Hydrazid in kleinen Mengen gewonnen und letzteres in die Benzalverbindung übergeführt. Das Azid aus dem Hydrazid darzustellen, gelang nicht.

Hippurylamidoessigsäureazid und Biuretbase.

Benzoylpentaglycylglycinester, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_5.NHCH_2CO_2C_2H_5$.

Frisch dargestelltes Hippurylamidoessigsäureazid wird mit viel Chloroform verrieben und dazu allmählich unter Rühren eine Suspension von etwas mehr als der berechneten Menge Biuretbase in Chloroform gegeben. Nach einiger Zeit fügt man Äther hinzu und saugt den Niederschlag ab. Zur Entfernung unveränderter Biuretbase wird derselbe zunächst mit viel Wasser durchgerührt, dann filtriert und aus Wasser umkristallisirt. Die so erhaltene Substanz schmilzt nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei ungefähr 260°.

Benzoyldiglycylglycinazid und Biuretbase.

Benzoylhexaglycylglycinester, $C_6H_5CO.(NHCH_2CO)_6.NHCH_2CO_2C_2H_5$.

4 g Biuretbase werden mit viel Tetrachlorkohlenstoff verrieben und unter Rühren eine Mischung von 3 g Benzoyldiglycylglycinazid mit Tetrachlorkohlenstoff hinzugefügt. Das Gemisch wird in einer Flasche $^1/_2$ Stunde lang tüchtig geschüttelt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit viel Tetrachlorkohlenstoff verrieben, von neuem abgesaugt, mit Wasser durchgerührt, wiederum filtriert und endlich aus viel siedendem Wasser umkristallisiert. Das Rohprodukt schmilzt bei 250° und ist vollkommen farblos; die umkristallisierte Substanz ist rötlich gefärbt und zeigt den Schmelzp. 274°—277°. In Wasser ist Benzoylhexaglycylglycinester noch erheblich schwerer löslich als die um eine Glycylgruppe ärmere Verbindung; in organischen Solventien ist er vollkommen unlöslich.

0,0994 g gaben, mit CuO verbrannt, 16 ccm N bei 22° u. 754 mm.

	Ber. für $C_{23}H_{31}O_9N_7$ (M = 549):		Gefunden:
N_7	98	17,85	18,09 %

Glykokollhydrazid, $NH_2CH_2CONHNH_2$.

Zu 4 g Hydrazinhydrat, die sich in einem Erlenmeyerschen Kölbchen befinden, läßt man langsam unter häufigem Schütteln 6 g frisch destillierten Glykokollester tropfen, wobei sich unter starker Erwärmung Alkohol abspaltet. Nach dem Erkalten wird die Mischung auf ein großes Uhrglas gegossen und im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure sich selbst überlassen. Die Masse bleibt zunächst etwa eine Woche lang zähflüssig; dann aber erstarrt sie plötzlich zu einem radialkristallinen, durchscheinenden Gebilde. Mit dem einmal erhaltenen festen Hydrazid kann man das zähflüssig gewordene Reaktionsgemisch durch Impfen zum Erstarren bringen, wenn man danach sofort evakuiert.

Glykokollhydrazid ist äußerst hygroskopisch, sodaß es sich beim Herausnehmen aus dem Exsikkator sofort mit Wassertropfen bedeckt und bald zerfließt. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch, zeigt starke, rote Biuretreaktion und reduziert schließlich Fehlingsche Lösung. Frisch dargestelltes Glycinhydrazid wird von Chloroform ziemlich reichlich aufgenommen. In absolutem warmem Alkohol ist es dagegen schwer löslich, in Aether und Ligroïn beinahe ganz unlöslich. Die Substanz schmilzt unscharf bei 80°—85° zu einer hellen Flüssigkeit; beim Weitererhitzen tritt gegen 150° lebhafte Gasentwicklung ein. Aus der Luft zieht das Hydrazid als starke Base gleich dem Glykokollester Kohlensäure an.

Die wäßrige Lösung des Hydrazids gibt mit Sublimatlösung einen körnigen, weißen Niederschlag, der sich in verdünnten Säuren leicht löst.

Salzsaures Glykokollhydrazid, $HCl, NH_2CH_2CONHNH_2, HCl$.

In einer Schale reibt man Glykokollhydrazid mit eiskalter konzentrierter Salzsäure zusammen. Unter Erwärmung und lebhafter Gasentwickung löst sich das Hydrazid auf. Alsdann aber erstarrt die Flüssigkeit wieder zu einem dicken Brei, den

man kurze Zeit über Kali im Vakuum stehen läßt. Man reibt dann mit wenig absolutem Alkohol an, filtriert, wäscht mit Äther nach und trocknet über Kali. Schmelzp. 200°—201°. Salzsaures Glykokollhydrazid ist spielend löslich in Wasser, etwas löslich in absolutem Alkohol, ganz unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Aceton. Zur Analyse wurde es aus heißem absolutem Alkohol umkristallisiert und so in feinen Nädelchen erhalten.

0,1137 g gaben, mit CuO verbrannt, 25,75 ccm N bei 17° und 759 mm.

0,1824 g gaben, in salpetersaurer Lösung mit $AgNO_3$ gefällt, 0,3183 g AgCl.

	Ber. für $C_2H_8ON_3Cl_2$ (M = 162):		Gefunden:
N_3	42	26,02	26,31 %
Cl_2	71	43,74	43,25 „ .

Benzalglykokollhydrazid, $NH_2CH_2CONHN:CHC_6H_5$.

Eine konzentrierte wäßrige Lösung von Glycinhydrazid wird unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure und etwas Benzaldehyd kräftig geschüttelt, während man gleichzeitig wiederholt mit Eiswasser abkühlt. Nach einiger Zeit entsteht ein weißer Niederschlag, der abgesaugt und mit viel Äther verrieben wird, um überschüssigen Benzaldehyd zu entfernen. Zur Analyse ward die Substanz aus absolutem Alkohol umkristallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,0971 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2178 g CO_2 und 0,0563 g H_2O.

0,0978 g gaben, mit CuO verbrannt, 20,4 ccm N bei 19° und 761 mm.

	Berechnet für $C_9H_{11}ON_3$ (M = 177):		Gefunden:
C_9	108	61,02	61,17 %
H_{11}	11	6,21	6,50 „
N_3	42	23,73	24,01 „ .

Benzalglycinhydrazid kristallisiert in dünnen Blättchen vom Schmelzp. 157°, die warzenförmig miteinander vereinigt sind. In warmem Alkohol oder Wasser ist es leicht löslich, in Äther vollkommen unlöslich.

Di-o-oxybenzalglykokollhydrazid, $C_6H_4(OH)CH:NCH_2CONHN:CHC_6H_4(OH)$.

Man schüttelt eine verdünnte wäßrige Lösung von 3 g Glycinhydrazid mit etwa 1 ccm frisch destilliertem Salicylaldehyd. Es scheidet sich alsbald ein gelber Niederschlag ab, der zuerst flockig und unfiltrierbar ist, bald aber körnige Beschaffenheit annimmt. Nach dem Absaugen wird derselbe zur Entfernung anhaftenden Salicylaldehyds — am besten im Extraktionsapparat — mit Äther ausgezogen und dann aus ca. 50 prozent. Alkohol umkristallisiert. Man erhält so gelbe Blättchen, die bei 189°—191° zu einer rotbraunen Flüssigkeit schmelzen. In absolutem Alkohol ist die Verbindung schon in der Kälte leicht löslich, desgleichen in warmem Chloroform; in Äther, Ligroïn und Wasser ist sie dagegen unlöslich. Aus der alkoholischen Lösung kann man die Substanz mit Wasser, aus ihrer Lösung in Chloroform mit Ligroïn wieder ausfällen.

0,1041 g gaben, mit CuO verbrannt, 13,47 ccm N bei 19° u. 746 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{15}O_3N_3$ (M = 297):		Gefunden:
N_3	42	14,15	14,57 %.

Aceton und Glykokollhydrazid, $(CH_3)_2C:NCH_2CONHN:C(CH_3)_2$.

Fein gepulvertes Hydrazid wird mit überschüssigem Aceton auf dem Wasserbad etwa 20 Minuten lang am Rückflußkühler erhitzt, wobei Lösung eintritt. Vertreibt man die Hauptmenge des Acetons, so scheiden sich beim Erkalten, event. erst nach dem Reiben mit einem Glasstab Nadeln ab, die nach dem Abpressen auf Ton aus viel Ligroïn umkristallisiert werden. Die so gewonnenen prachtvollen Nadeln, die zu zolllangen, stengligen Aggregaten zusammenwachsen, schmelzen unscharf bei 79° zu einer gelben Flüssigkeit, die sich bei weiterem Erhitzen gegen 215° unter Dunkelfärbung und starker Gasentwicklung zersetzt. In Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Äther, Chloroform und Benzol ist die Verbindung leicht löslich, in kaltem

Ligroïn dagegen schwer löslich. Sie ist hygroskopisch und beginnt nach 2tägigem Liegen an der Luft zu zerfließen. Beim Kochen der wäßrigen Lösung tritt Hydrolyse ein: mit den Wasserdämpfen geht hierbei Aceton über.

0,1216 g gaben, mit CuO verbrannt, 27,6 ccm N bei 18° u. 733 mm

	Ber. für $C_8H_{15}ON_3$ (M = 169):		Gefunden:
N_3	42	24,85	25,26 %.

Acetessigester und Glykokollhydrazid,

$$NH_2CH_2CONHN:C\begin{matrix}CH_3\\ CH_2CO_2C_2H_5\end{matrix}.$$

2 g Glykokollhydrazid werden mit 4 g Acetessigester auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt; nach einigen Minuten löst sich das Hydrazid auf, nach weiteren 10 Minuten tritt plötzlich starkes Schäumen ein, wobei zugleich die Flüssigkeit zu einem festen Brei erstarrt, der noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wird. Das so erhaltene, gelbgraue Pulver ist weder in Wasser noch in organischen Lösungsmitteln löslich. Von verdünnter Essigsäure wird es beim Erwärmen aber unter gleichzeitiger Zersetzung aufgenommen. Zur Entfernung überschüssigen Acetessigesters wurde das Rohprodukt mit Wasser und Alkohol in der Kälte digeriert, abgesaugt, und für die Analyse über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0,1311 g gaben, mit CuO verbrannt, 23,3 ccm N bei 15° u. 757 mm.

	Ber. für $C_8H_{15}O_3N_3$ (M = 201):		Gefunden:
N_3	42	20,90	20,74 %.

Diese Acetessigverbindung schmilzt bei ca. 290°, nachdem sie sich bereits gegen 280° zu zersetzen begonnen. Mit heißer Fehlingscher Lösung zeigt sie wohl die Biuretreaktion, aber ohne daß gleichzeitig Reduktion eintritt.

Essigsäureanhydrid und Glykokollhydrazid.

Acetylacetursäurehydrazid,

$$CH_3CO.NHCH_2CONHNH.COCH_3.$$

Reibt man in einer Schale 2 g Glycinhydrazid mit viel überschüssigem Essigsäureanhydrid zusammen, so geht ersteres

zunächst fast völlig in Lösung, bei längerem Rühren aber erstarrt das Gemisch zu einem Brei, den man am besten auf Ton abpreßt und dann aus viel heißem Aceton umkristallisiert.

0,1088 g gaben, mit CuO verbrannt, 23,3 ccm N bei 20° u. 752 mm.

	Berechnet für $C_6H_{11}O_3N_3$ (M = 173):		Gefunden:
N_3	42	24,33	24,31 %.

Acetylacetursäurehydrazid kristallisiert in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzp. 183,5°. In Wasser, Methyl- und Äthylalkohol ist es schon in der Kälte sehr leicht löslich, von Chloroform dagegen wird es auch beim Erhitzen nur wenig, von Äther und Benzol gar nicht aufgenommen. Die Substanz löst sich ferner sehr leicht in Eisessig und kann daraus mit Äther wieder gefällt werden. Die wäßrige Lösung reagiert neutral und gibt keine Biuretreaktion.

Benzoylchlorid und Glykokollhydrazid.

Benzoylhippurhydrazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CONHNH.COC_6H_5$.

Zu einer Lösung von Glycinhydrazid in Chloroform fügt man unter Schütteln überschüssiges Benzoylchlorid tropfenweise hinzu. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung eines gelatinösen, weißen Körpers, die man durch Zusatz von viel Petroläther beschleunigt. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus heißem Wasser umkristallisiert. Benzoylhippurhydrazid — bisher noch nicht beschrieben — kristallisiert in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 213°. In Wasser, Alkohol und Chloroform ist es in der Wärme löslich, in Äther unlöslich. Die wäßrige Lösung gibt keine Biuretreaktion.

0,1056 g gaben, mit CuO verbrannt, 13,2 ccm N bei 22° u. 755 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}O_3N_3$ (M = 297):		Gefunden:
N_3	42	14,14	14,07 %.

Denselben Körper erhält man, wenn man Glycinhydrazid in wäßriger Lösung mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natriumbikarbonat kondensiert.

Hippurazid und Glykokollhydrazid.

Hippurylamidoessigsäurehydrazid[1]), $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CONHNH_2$.

2 g frisch dargestelltes Glycinhydrazid werden in ca. 100 g Chloroform gelöst und allmählich mit einer ev. filtrierten Lösung von 4 g Hippurazid in Chloroform versetzt, während man gleichzeitig tüchtig umschüttelt. Hierbei entsteht ein dicker, voluminöser Niederschlag, der sich auf Zugabe von viel Petroläther noch vermehrt. Derselbe wird abfiltriert, wobei er stark zusammenschrumpft, und aus heißem absolutem Alkohol umkristallisiert. Man erhält so weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 230°, die in wäßriger Lösung die Biuretreaktion geben.

Zur weiteren Identifizierung des so gewonnenen Hippurylamidoessigsäurehydrazids wurden noch das Benzalprodukt und das Azid dargestellt, die die bekannten Schmelzp. 217° und 110° zeigten.

Einwirkung von Jod auf Glykokollhydrazid.

Versetzt man die konzentrierte wäßrige Lösung von Glykokollhydrazid mit Jodtinktur, so tritt beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter stürmischer Gasentwicklung Entfärbung ein. Nach genügendem Zusatz von Jod schied sich aus der eingedampften Flüssigkeit eine farblose Substanz ab, die in Wasser leicht löslich war, aber noch nicht näher untersucht wurde. Der Körper sollte das Dihydrazid des Glycins darstellen.

Versuche zur Diazotierung des Glykokollhydrazids.

1 g salzsaures Glycinhydrazid wurde mit soviel Wasser übergossen, daß gerade Lösung eintrat, mit Äther überschichtet und unter starker Kühlung mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1 g Natriumnitrit versetzt. Auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure trat nur ganz geringe Gasentwicklung auf. Die Flüssigkeit wurde sodann 7 mal ausgeäthert und die ver-

[1]) Vergleiche die vorhergehende II. Abhandlung.

einigten ätherischen Auszüge im Vakuum verdunstet, wobei nur eine Spur eines weißen Rückstandes hinterblieb. Derselbe konnte nicht in größeren Mengen erhalten werden.

Ein Teil der ätherischen Auszüge von einer zweiten Darstellung wurde mit etwas Anilin versetzt. Nach mehrstündigem Stehen fielen feine Nädelchen aus, deren Menge aber nur äußerst gering war. Der Rest wurde mit etwas Anilin im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet, wobei ein tief rot gefärbter Rückstand hinterblieb. Dieser wurde wiederholt mit heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle ausgezogen, die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbad vorsichtig bis fast zur Trockne verdampft und der Rest des Wassers im Exsikkator verdunstet. Es hinterblieben sehr geringe Mengen eines Körpers, der bei ca. 185° zu einer rotbraunen Flüssigkeit schmolz, aber noch nicht näher untersucht werden konnte. Die diazotierte Flüssigkeit, die zuerst völlig geruchlos war, zeigte nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur intensiven Geruch nach Stickstoffwasserstoff. Beim Kochen derselben ging zuerst Stickstoffwasserstoff über, dann trat deutlicher Geruch nach Formaldehyd auf.

Experimentell abgeschlossen März 1904.

37. Verkettung von Amidosäuren;

von

Theodor Curtius.

IV. Abhandlung.

Über die Einwirkung von Hippurazid auf α-Alanin;

von

Theodor Curtius und **Emil Lambotte.**

Bei der Untersuchung des Verhaltens des Hippurazids gegen Alanin sollte aus der zu erwartenden Hippuryl-α-amidopropionsäure der Ester, das Hydrazid und das Azid dargestellt und letzteres wiederum mit Alanin kondensiert werden, und so fort. Es sollte also mit Hilfe der Azide eine möglichst lange Kette von Alanylresten $(NHCH[CH_3]CO)''$ dargestellt werden. Die folgenden Blätter zeigen, daß wir auf diesem Wege bis zum Hippurylalanylalanylalanin gelangt sind.

Bei der Einwirkung von Hippurazid auf α-Alanin entsteht die Hippuryl-α-amidopropionsäure, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)COOH$. Sie ist eine gut kristallisierende, farblose, in kaltem Wasser fast unlösliche einbasische Säure. In wäßrigem Alkali oder Ammoniak löst sich dieselbe leicht auf unter Bildung der entsprechenden Salze und wird aus dieser Lösung auf Zusatz von Mineralsäuren wieder in Freiheit gesetzt. Das Silbersalz der Säure, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)COOAg$, läßt sich aus heißem Wasser ohne Zersetzung umkristallisieren. Das Kupfersalz wurde in feinen blauen Nädelchen gewonnen. Das leicht lösliche Ammonsalz kristallisiert in Nadeln.

Der Äthylester der Hippuryl-α-amidopropionsäure $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO_2C_2H_5$, entsteht sowohl durch Er-

hitzen der Säure mit 3 prozent. alkoholischer Salzsäure, wie durch Umsetzung des Silbersalzes mit Jodäthyl. Durch Einwirkung von Salzsäure auf Hippuryl-α-Alanin und die betreffenden Alkohole wurden ferner Hippurylalaninmethylester, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO_2CH_3$, und Hippurylalaninamylester, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO_2C_5H_{11}$, dargestellt. Diese drei Ester des Hippurylalanins sind gut kristallisierende, farblose Körper, welche sich in Wasser sehr viel schwieriger als in Alkohol lösen.

Aus dem Äthylester und Hydrazinhydrat wurde Hippuryl-α-amidopropionylhydrazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3).CONHNH_2$, gewonnen. Zu seiner Charakterisierung wurde das Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd von der Zusammensetzung: $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CONHN:CHC_6H_5$, dargestellt.

Aus Hippurylalaninhydrazid entsteht beim Behandeln mit Nitrit in essigsaurer Lösung Hippurylalaninazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO.N_3$, das einen farblosen, kristallinen Körper von den Eigenschaften des Hippurazids bildet; so löst es sich wie dieses in verdünnter Natronlauge und verpufft, wenn man es in die Flamme bringt, ohne zu detonieren.

Das Azid liefert mit ätherischem Ammoniak das Hippurylalaninamid von der Zusammensetzung, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CONH_2$. Mit ätherischem Anilin entsteht dagegen nicht das normale Anilid von der Formel $C_6H_5CO\,NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CONHC_6H_5$, sondern es erfolgt Umsetzung, indem im Sinne der von Curtius beschriebenen Reaktion[1]) statt des erwarteten Anilids unter Stickstoffentwicklung ein Harnstoffabkömmling, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)NHCO.NHC_6H_5$, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Azid}}{C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CON_3} + C_6H_5NH_2 =$$

$$\underset{\text{Harnstoff}}{C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)NHCONHC_6H_5} + N_2$$

entsteht.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 217 (1895).

Dieser Körper enthüllte seine Konstitution beim Kochen mit verdünnten Säuren, indem er dabei schließlich unter Kohlensäureentwicklung Acetaldehyd, Ammoniak, Anilin und Hippursäure im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Harnstoff}}{C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)NHCONHC_6H_5} + 3H_2O =$$

$$\underset{\text{Hippursäure}}{C_6H_5CONHCH_2COOH} + 2NH_3 + \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3CHO} + CO_2 + C_6H_5NH_2$$

lieferte. Ehe der Acetaldehyd entsteht, muß sich intermediär α,α-Diaminoäthan bilden:

$$\underset{\text{Harnstoff}}{C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)NHCONHC_6H_5} + 2H_2O =$$

$$\underset{\text{Hippursäure}}{C_6H_5CONHCH_2COOH} + \underset{\text{Diaminoäthan}}{CH_3CH(NH_2)_2} + CO_2 + C_6H_5NH_2.$$

Letzteres zerfällt bei weiterer Hydrolyse nach der Gleichung:

$$CH_3CH(NH_2)_2 + H_2O = CH_3CHO + 2NH_3$$

in Acetaldehyd und Ammoniak.

Hippurylalaninazid bildet beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff einen zur Untersuchung wenig einladenden, schwer löslichen Harnstoff.

Besser dagegen gelingt die analoge Umsetzung des Azids mit Alkohol. Beim Kochen damit entsteht das normale Äthylurethan, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)NHCO_2C_2H_5$, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Azid}}{C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CON_3} + C_2H_5OH =$$

$$\underset{\text{Urethan}}{C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)NHCO_2C_2H_5} + N_2.$$

Beim Erhitzen des Urethans mit verdünnter Schwefelsäure geht es in Lösung, wobei Kohlensäure und Acetaldehyd fortgehen. Aus der erkalteten Flüssigkeit kristallisiert Hippursäure, und entweicht beim Versetzen mit Alkali Ammoniak:

$$\underset{\text{Urethan}}{C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)NHCO_2C_2H_5} + 3H_2O =$$

$$\underset{\text{Hippursäure}}{C_6H_5CONHCH_2COOH} + CH_3CHO + 2NH_3 + CO_2 + C_2H_5OH.$$

Hippurylalaninazid wurde mit einem weiteren Molekül Alanin in alkalischer Lösung kondensiert. Es entstand das Hippurylalanylalanin,

$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)COOH.$

Hippurylalanylalanin kristallisiert aus heißem Wasser in kleinen Nädelchen. Die Veresterung erfolgt äußerst leicht; schon beim Lösen in heißem Alkohol geht der größte Teil der Säure in den Äthylester über.

Hippurylalanylalaninsilber, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH.(CH_3)CO.NHCH(CH_3)COOAg$, ist wie das beschriebene Silbersalz des Hippurylalanins aus heißem Wasser kristallisierbar und bildet kleine, am Licht sich bräunende Blättchen.

Der Methyl-, Äthyl- und Amylester des Hippurylalanylalanins sind gut kristallisierende Verbindungen; man erhält dieselben leicht aus der Säure mit alkoholischer Salzsäure.

Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Hippurylalanylalaninäthylester, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH.(CH_3)CO_2C_2H_5$, wurde Hippurylalanylalaninhydrazid, $C_6H_5CO.NHCH_2.CO.NHCH(CH_3)CO:NHCH(CH_3)CONHNH_2$, in farblosen Nadeln gewonnen. Seine Benzalverbindung, $C_6H_5CO.NHCH_2.CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)CONHN:CHC_6H_5$, entsteht in bekannter Weise beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids mit der berechneten Menge Benzaldehyd.

Hippurylalanylalaninazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH.(CH_3)CO.NHCH(CH_3)CON_3$, wurde wie Hippurazid oder Hippurylalaninazid bereitet. Es ist ein kristalliner, farbloser Körper, der wie Hippurazid oder Hippurylalaninazid in Alkali leicht löslich ist. Beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft es nicht mehr, sondern schmilzt unter Gasentwicklung zu einem braunen Öl. In Äther ist es wie Hippurylalaninazid fast unlöslich.

Durch Einwirkung von Ammoniak oder Anilin auf Hippurylalanylalaninazid entstehen unter Stickstoffentwicklung Verbindungen, welche, wie bei der Einwirkung von Anilin auf Hippurylalanin weiter oben angegeben wurde, als Harnstoffabkömmlinge zu betrachten sind.

So liefert Hippurylalanylalaninazid mit Ammoniak den Harnstoff, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3).NHCONH_2$.

Bei der Einwirkung von Anilin entsteht das Phenylderivat desselben Körpers: $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO.NH.CH(CH_3)NHCONHC_6H_5$.

Daß dem aus dem Azid mit Ammoniak erhaltenen Harnstoffabkömmling obige Formel zukommt, ergibt sich aus den bei der Hydrolyse mit verdünnter heißer Schwefelsäure entstehenden Spaltungsprodukten:

$$\underset{\text{Harnstoff}}{C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)NHCONH_2} + 4H_2O =$$

$$\underset{\text{Hippursäure}}{C_6H_5CONHCH_2COOH} + 2\underset{\text{Aldehyd}}{CH_3CHO} + 4NH_3 + 2CO_2.$$

Die Urethanbildung beim Kochen von Hippurylalanylalaninazid mit Alkohol verlief sehr glatt im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Azid}}{C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)CON_3} + C_2H_5OH =$$

$$\underset{\text{Urethan}}{C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)NHCO_2C_2H_5} + N_2.$$

Auch dieses Urethan gab beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Acetaldehyd.

Die kleine Menge von Hippurylalanylalaninazid, welche noch zur Verfügung stand, wurde mit einem weiteren Molekül Alanin nach Schotten-Baumann kondensiert und so das Hippurylalanylalanylalanin, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH.(CH_3)CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)COOH$, in farblosen, in Wasser schwer löslichen Nädelchen erhalten.

Die Bildung dieser komplizierten Säure vollzieht sich glatt und leicht auch ohne besondere Kühlung, wie letztere bei der Darstellung des Hippurylalanylalanins erforderlich ist. Ihre Zusammensetzung wurde durch die Analyse ermittelt; weitere Untersuchungen konnten aber bisher damit noch nicht angestellt werden.

Schmelzpunkte des Hippurylalanins, seiner Homologen und deren Ester, Hydrazide und Azide.

	Schmelzpunkt
Hippurylalanin	202°
Hippurylalanylalanin	120°—130°
Hippurylalanylalanylalanin	230°
Hyppurylalaninamylester	96°
Hippurylalaninäthylester	124°—126°
Hippurylalaninmethylester	136°
Hippurylalanylalaninamylester	155°
Hippurylalanylalaninäthylester	174°—175°
Hippurylalanylalaninmethylester	180°—181°
Hippurylalaninhydrazid	187°
Hippurylalanylalaninhydrazid	213°
Hippurylalaninazid	101°—102°
Hippurylalanylalaninazid	145°

Aus dieser Ubersicht geht hervor, daß die Schmelzpunkte der drei dargestellten Säuren bei dem Hippurylalanylalanin eine merkwürdige Abweichung zeigen, indem letzteres abnorm tief und nicht scharf schmilzt. Im übrigen sehen wir bei den Estern sowohl, wie bei den Hydraziden und Aziden mit zunehmender Länge der Kette die Schmelzpunkte steigen. Die Amylester schmelzen am niedrigsten, die Methylester am höchsten.

Experimentelles.

Hippuryl-α-alanin,

$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)COOH$.

22 g Alanin werden in möglichst wenig warmem Wasser gelöst; die auf Zimmertemperatur abgekühlte Flüssigkeit wird alkalisch gemacht und dann unter kräftigem Schütteln nach und nach mit 50 g Hippurazid versetzt. Hierbei muß man Sorge tragen, daß die Lösung stets alkalisch bleibt. Nach-

dem man von etwa ungelöst gebliebenem Azid abfiltriert, versetzt man mit konzentrierter Salzsäure unter Eiskühlung. Hippurylalanin scheidet sich unter lebhafter Stickstoffwasserstoffentwicklung als weiße Kristallmasse aus, die abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man farblose Nädelchen vom Schmelzp. 202°. Die Ausbeute an reiner Säure betrug 72%.

Hippuryl-α-alanin färbt Lackmuspapier rot und ist in heißem Alkohol und Wasser löslich, in anderen Lösungsmitteln, wie Äther, Benzol und Chloroform so gut wie unlöslich.

I. 0,1170 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2459 g CO_2 und 0,0608 g H_2O.

0,1909 g gaben, mit CuO verbrannt, 18,75 ccm N bei 17° u. 765 mm.

II. 0,1825 g gaben, mit CuO verbrannt, 17,8 ccm N bei 20° und 763 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4N_2$ (M = 250):		Gefunden: I.	II.
C_{12}	144	57,6	57,32	— %
H_{14}	14	5,6	5,77	— „
N_2	28	11,2	11,48	11,20 „.

Das Ammonsalz des Hippurylalanins wird dargestellt durch Zusatz von sehr verdünntem Ammoniak zu der mit wenig Wasser angerührten Säure, bis die Flüssigkeit neutralisiert ist und eben Lösung eintritt. Aus der stark eingeengten Lösung scheiden sich weiße Nadeln ab. Dieselben wurden nicht weiter untersucht.

Hippuryl-α-alaninsilber,

$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)COOAg$.

Man versetzt die, wie oben beschrieben, mit Ammoniak genau neutralisierte, konzentrierte wäßrige Lösung der Säure, die man schwach erwärmt hat, mit der berechneten Menge Silbernitratlösung. Nach dem Erkalten scheidet sich das Silbersalz quantitativ als feinkörniger weißer Niederschlag ab, den man aus heißem Wasser in Form kleiner, farbloser Blättchen erhalten kann, die sich am Lichte bräunen.

I. 0,5490 g hinterließen beim Glühen 0,1654 g Ag.
II. 0,6024 g hinterließen beim Glühen 0,1820 g Ag.
III. 0,5582 g hinterließen beim Glühen 0,1681 g Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}O_4N_2Ag$ (M = 357):		Gefunden: I.	II.	III.
Ag	108	30,25	30,13	30,21	30,12 %.

Das Kupfersalz des Hippurylalanins wurde wie das Silbersalz aus dem Ammonsalz durch Fällen mit Kupfersulfat dargestellt und kristallisiert in hellblauen Nädelchen. Es wurde nicht näher unsersucht.

Hippuryl-α-alaninäthylester, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO_2C_2H_5$.

I. Darstellung aus dem Silbersalz des Hippurylalanins.

30 g in der oben beschriebenen Weise dargestelltes und bei 60°—70° getrocknetes Silbersalz werden in einem Rundkolben mit einem Überschuß von Jodäthyl und mit 80—100 g Benzol auf dem Wasserbade längere Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten saugt man den Niederschlag ab und trennt den Ester vom Jodsilber durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser. Aus der wäßrigen Lösung scheidet sich der Ester als weiße, kristalline Masse ab. Die Mutterlauge ist nicht der weiteren Verarbeitung wert, da nur mehr geringe Mengen Ester in derselben enthalten sind.

II. Darstellung aus der Säure mit alkoholischer Salzsäure.

Zu 120 g einer 3—5 prozent. heißen alkoholischen Salzsäure gibt man 40 g Hippurylalanin und erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis alles in Lösung gegangen ist. Aus der filtrierten Flüssigkeit wird mit Sodalösung der Ester als kristalline Masse abgeschieden, die durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt wird. Die Ausbeute beträgt 70%.

I. 0,1516 g, nach II dargestellt, gaben, mit CuO verbrannt, 0,3349 g CO_2 und 0,0925 g H_2O.

0,1622 g Ester, nach II dargestellt, gaben, mit CuO verbrannt, 15,3 ccm N bei 28° und 755 mm.

II. 0,1623 g, nach I dargestellt, gaben, mit CuO verbrannt, 14,5 ccm N bei 18° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_4N_2$ (M = 278):		Gefunden: I.	II.
C_{14}	168	60,43	60,25	— %
H_{18}	18	6,48	6,78	— „
N_2	28	10,07	10,26	10,10 „.

Hippurylalaninäthylester bildet kleine, farblose Nadeln vom Schmelzp. 124°—126°, welche von Alkohol, Benzol und Chloroform sehr leicht aufgenommen werden, in Äther oder Ligroïn dagegen unlöslich sind.

Hippuryl-α-alaninmethylester, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO_2CH_3$.

Wird am besten, wie der Äthylester, mit 3—5 prozent. methylalkoholischer Salzsäure dargestellt. Er kristallisiert aus Wasser in Form kleiner Nadeln, die bei 136° schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnliche wie die beim Äthylester.

I. 0,1015 g gaben, mit CuO verbrannt, 9,4 ccm N bei 16° und 764 mm.

II. 0,1769 g gaben, mit CuO verbrannt, 16,2 ccm N bei 16° und 762 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4N_2$ (M = 264):		Gefunden: I.	II.
N_2	28	10,61	10,84	10,71 %.

Hippuryl-α-alaninamylester, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO_2C_5H_{11}$.

Die Darstellungsweise ist wiederum die gleiche, wie die beim Methyl- oder Äthylester beschriebene, nur darf man die erhaltene Lösung nicht mit Wasser ausfällen, da ja Amylalkohol in Wasser nur wenig löslich ist. Man verfährt am besten so, daß man, nachdem sich alle Säure in der 3—5 prozent., amylalkoholischen Salzsäure gelöst hat, den Amylalkohol im

Vakuum zunächst abdestilliert und dann den Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Hippurylalaninamylester kristallisiert aus Wasser in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 96°. Die Substanz ist in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform leicht löslich.

0,2190 g gaben, mit CuO verbrannt, 17,55 ccm bei 17° und 738 mm.

	Ber. für $C_{17}H_{24}O_4N_2$ (M = 320):		Gefunden:
N_2	28	8,75	9,02 %.

Hippuryl-α-alaninhydrazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CONHNH_2$.

70 g Hippurylalaninäthylester werden in 100 g absolutem Alkohol gelöst, und diese Lösung nach und nach zu 15 g Hydrazinhydrat, die in einem Rundkolben am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt werden, zugegeben. Dann erhitzt man noch ein bis anderthalb Stunden auf dem Wasserbade, gießt die Flüssigkeit in eine Porzellanschale und läßt erkalten. Die ganze Masse ist nach 12 Stunden zu einem Kristallkuchen erstarrt, den man vorteilhaft zuerst in der Schale zerreibt und dann absaugt. Man wäscht gut mit Alkohol und Äther nach und kristallisiert am besten aus heißem Alkohol um. Ausbeute 85%. Am leichtesten löst sich das Hydrazid in heißem Wasser und kristallisiert daraus beim Abkühlen in langen dünnen Nadeln, die bei 187° schmelzen. In Alkohol ist est schwerer, in anderen Lösungsmitteln wie Benzol, Äther, Chloroform und Ligroïn so gut wie unlöslich.

I. 0,1885 g, aus Wasser kristallisiert, gaben, mit CuO verbrannt, 0,3775 g CO_2 und 0,1037 g H_2O.

0,1517 g, aus Wasser kristallisiert, gaben, mit CuO verbrannt, 28,5 ccm N bei 21° und 745 mm.

II. 0,1856 g, aus Alkohol kristallisiert, gaben, mit CuO verbrannt, 34,7 ccm N bei 16° und 746 mm.

III. 0,1385 g, aus Alkohol kristallisiert, gaben, mit CuO verbrannt, 26,8 ccm N bei 23° und 746 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2N_4$ (M = 264):		Gefunden:			
			I.	II.	III.	
C_{12}	144	54,55	54,62	—	—	%
H_{16}	16	6,06	6,11	—	—	„
N_4	56	21,21	20,99	21,21	21,35	„.

Benzalhippurylalaninhydrazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CONHN:CHC_6H_5$.

Eine wäßrige Lösung des Hydrazids wird mit der berechneten Menge Benzaldehyd geschüttelt, bis keine Ausscheidung mehr stattfindet. Das erhaltene flockige Produkt wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzp. 216°. Die Verbindung ist, außer in Alkohol, in allen anderen Lösungsmitteln unlöslich.

I. 0,1886 g gaben, mit CuO verbrannt, 27,05 ccm N bei 20° und 750 mm.

II. 0,1382 g gaben, mit CuO verbrannt, 19,9 ccm N bei 25° und 760 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{20}O_3N_4$ (M = 352):		Gefunden: I.	II.
N_4	56	15,91	16,19	16,07 %.

Hippuryl-α-alaninazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO.N_3$.

55 g Hippurylalaninhydrazid und 28 g Natriumnitrit werden in 4 l warmem Wasser gelöst. Die Lösung läßt man auf Zimmertemperatur erkalten und filtriert, falls sich ein geringer Niederschlag, der wahrscheinlich das noch nicht untersuchte Dihydrazid des Hippurylalanins darstellt, abgeschieden hat, von diesem ab. Zu dem Filtrate setzt man dann 100 g Eisessig. Nach einigen Minuten scheidet sich in der Flüssigkeit eine farblose, schaumige Masse ab. Nach Verlauf einer halben Stunde ist die Ausscheidung beendet. Das Azid wird abgesaugt, sorgfältig mit Eiswasser ausgewaschen und auf Tontellern über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Es bildet eine schneeweiße Masse, welche aus mikroskopischen, bei 101°—102° unter Zersetzung schmelzenden Kriställchen besteht. Die Ausbeute schwankte zwischen 75—80%.

Auf dem Spatel erhitzt verpufft Hippurylalaninazid unter Hinterlassung eines braunen Öltropfens. In Natronlauge löst es sich vollkommen ohne Fluorescenz auf. In kaltem Alkohol ist es löslich, von Äther wird es dagegen nur sehr wenig aufgenommen.

I. 0,1331 g gaben, mit CuO verbrannt, 29,8 ccm N bei 20° und 755 mm.

II. 0,1293 g gaben, mit CuO verbrannt, 29 ccm N bei 19° und 745 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}O_3N_5$ (M = 275):		Gefunden: I.	II.
N_5	70	25,45	25,46	25,59 %

Beim Kochen des Azids mit Wasser entstand unter Kohlensäure- und Stickstoffentwicklung nur wenig einer schwer löslichen, dunkelgefärbten Ausscheidung (Harnstoff), die nicht näher untersucht wurde.

Hippuryl-α-alaninazid und Äthylalkohol, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)NHCO_2C_2H_5$.

3 g Hippurylalaninazid werden am Rückflußkühler mehrere Stunden mit einem Überschuß von absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem die Gasentwicklung zu Ende, wird heiß filtriert; nach dem Erkalten scheidet sich das Urethan in farblosen Kriställchen ab, die noch einigemal aus heißem Alkohol umkristallisiert werden. Schmelzp. 205°.

0,1377 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2889 g CO_2 u. 0,0835 g H_2O.
0,1744 g gaben, mit CuO verbrannt, 21,8 ccm N bei 17° u. 765 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{19}O_4N_3$ (M = 293):		Gefunden:
C_{14}	168	57,34	57,24 %
H_{19}	19	6,49	6,74 „
N_3	42	14,33	14,58 „ .

Etwas Urethan wurde im Reagenzglase mit verdünnter Schwefelsäure eingedunstet. Alsbald trat Geruch nach Acetaldehyd auf. Kohlensäure konnte durch Einleiten der entweichenden Gase in Kalkwasser nachgewiesen werden. In der erkalteten Flüssigkeit fanden sich nach längerem Stehen einige gut ausgebildete Nadeln von Hippursäure vom Schmelzp. 187°. Der Rest der Lösung entwickelte beim Versetzen mit Natronlauge lebhaft Ammoniak.

Hippuryl-α-alaninamid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CONH_2$.

2 g Hippurylalaninazid werden in ziemlich viel Äther in einem Kölbchen suspendiert und unter häufigem Umschütteln

einige Zeit trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Das Azid verwandelt sich, ohne sich zu lösen, und ohne Gasentwicklung in einen weißen, flockigen Niederschlag. Derselbe wird abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 195°. Mit Alkalien entwickelt die Verbindung Ammoniak, mit verdünnter Säure keinen Acetaldehyd.

I. 0,1632 g gaben, mit CuO verbannt, 24 ccm N bei 19° und 770 mm.

II. 0,1915 g gaben, mit CuO verbrannt, 28,6 ccm N bei 21° und 765 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{15}O_3N_3$ (M = 249):		Gefunden: I.	II.
N_3	42	16,87	17,09	17,13 %.

Hippuryl-α-alaninazid und Anilin,

(Harnstoffbildung)

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)NHCONHC_6H_5.$$

1,5 g Hippurylalaninazid werden in kaltem Alkohol gelöst, diese Lösung mit einem Überschusse von Anilin versetzt und vier bis fünf Stunden unter mehrmaligem Öffnen der Flasche, um den entwickelten Stickstoff heraus zu lassen, auf der Maschine geschüttelt. Es scheidet sich ein weißer Niederschlag ab, der nach dreimaligem Umkristallisieren Flocken liefert vom Schmelzp. 216°.

I. 0,1083 g gaben, mit CuO verbrannt, 15,1 ccm N bei 25° und 755 mm.

II. 0,1250 g gaben, mit CuO verbrannt, 18,8 ccm N bei 28° und 759 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}O_3N_4$ (M = 340):		Gefunden: I.	II.
N_4	56	16,47	16,46	16,49 %.

Einige Dezigramme dieses Harnstoffabkömmlings wurden, wie beim Urethan angegeben, mit heißer verdünnter Schwefelsäure behandelt. Hiebei konnten dieselben Spaltungsprodukte nachgewiesen werden, nur enthielt die Lösung außerdem noch schwefelsaures Anilin.

Hippuryl-α-alanyl-α-alanin,
$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)COOH$.

11 g Alanin werden in möglichst wenig Wasser gelöst. Die erkaltete Flüssigkeit wird alkalisch gemacht und dann mit 32 g Hippurylalaninazid nach und nach versetzt, wobei zu beachten ist, daß die Lösung stets alkalisch bleibt. Nach dem Abfiltrieren etwa ungelöst gebliebenen Azids wird unter Eiskühlung mit konzentrierter Salzsäure angesäuert.

Um gute Ausbeute zu erhalten und zumal eine Abspaltung von Hippursäure zu vermeiden, muß man das Hippurylalanylalanin in einer Kältemischung ausfällen und die Temperatur der Flüssigkeit immer auf -5^0 bis -10^0 halten. Ferner muß man die konzentrierte Salzsäure unter andauerndem Umrühren nur tropfenweise sehr langsam zufügen. Findet partielle Abspaltung von Hippursäure statt, so kann letztere nur durch fraktionierte Kristallisation und auch dann nur sehr schwer von dem Hippurylalanylalanin getrennt werden, so daß die Ausbeute nur 30—40% beträgt. Verfährt man dagegen wie angegeben, so scheidet sich die Säure feinkörnig und fast rein in einer Ausbeute von 70% ab. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser bildet sie kleine, farblose Nädelchen, welche stets unscharf zwischen 120°—130° schmolzen!

I. 0,1110 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2278 g CO_2 u. 0,0621 g H_2O.
0,1692 g gaben, mit CuO verbrannt, 20 ccm N bei 28° und 758 mm.

II. 0,1460 g gaben, mit CuO verbrannt, 15,9 ccm N bei 23° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{19}O_5N_3$ (M = 321):		Gefunden: I.	II.
C_{15}	180	56,07	55,97	— %
H_{19}	19	5,92	6,22	— „
N_3	42	13,08	12,98	12,94 „.

Die Säure färbt Lackmuspapier rot und ist in Wasser in der Wärme leicht löslich. Beim Ausfällen mit Salzsäure aus alkalischer Lösung, ohne besondere Kühlung, entstehen oft gallertartige Massen, die sich nur schwierig absaugen und auswaschen lassen. In heißem Alkohol löst sich die Säure unter teilweiser Esterbildung auf. In Äther, Chloroform und Benzol ist Hippurylalanylalanin unlöslich.

Hippuryl-α-alanyl-α-alaninsilber, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)COOAg$.

Man versetzt eine mit Ammoniak genau neutralisierte, schwach erwärmte, konzentrierte wäßrige Lösung von Hippuryl-alanylalanin mit der berechneten Menge Silbernitrat. Das Silbersalz scheidet sich beim Erkalten quantitativ als feinkörniger, weißer Niederschlag ab, den man aus heißem Wasser umkristallisieren kann. Man gewinnt so farblose, am Licht sich bräunende Blättchen.

I. 0,3667 g hinterließen beim Glühen 0,0919 g Ag.
II. 0,4382 g hinterließen beim Glühen 0,1101 g Ag.

	Berechnet für $C_{15}H_{18}O_5N_3Ag$ (M = 428):		Gefunden: I.	II.
Ag	108	25,23	25,06	25,13 %.

Hippuryl-α-alanyl-α-alaninäthylester, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)CO_2C_2H_5$.

Zu 90 g einer 3—5 prozent. alkoholischen Salzsäure fügt man 30 g Hippurylalanylalanin und erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis alles in Lösung gegangen ist. Man scheidet dann, wie bei den Hippurylalaninestern angegeben, mit Wasser und Sodalösung den Ester ab. Schmelzpunkt nach nochmaligem Umkristallisieren aus Wasser 174°—175°. Die Ausbeute beträgt bis 70%. Hippurylanalylalaninester ist in warmem Wasser leicht, in heißem Alkohol oder Chloroform schwer löslich, in anderen Lösungsmitteln unlöslich.

I. 0,1624 g gaben, mit CuO verbrannt, 17,45 ccm N bei 20° u. 760 mm.
II. 0,1670 g gaben, mit CuO verbrannt, 17,6 ccm N bei 17° u. 762 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{23}O_5N_3$ (M = 349):		Gefunden: I.	II.
N_3	42	12,03	12,29	12,27 %.

Hippuryl-α-alanyl-α-alaninmethylester, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)CO_2CH_3$.

5 g Hippurylalanylalanin werden in 15 g 3—5 prozent. methylalkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade bis zur

Lösung erhitzt und filtriert. Der Ester wird in bekannter Weise mit Soda und Wasser abgeschieden und aus heißem Wasser umkristallisiert. Kleine Nadeln, die bei 180°—181° schmelzen.

0,2197 g gaben, mit CuO verbrannt, 23,5 ccm N bei 10° u. 747 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{21}O_5N_3$ (M = 335):		Gefunden:
N_3	42	12,54	12,58 %.

Hippuryl-α-alanyl-α-alaninamylester,

$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)CO_2C_5H_{11}$.

3 g Hippurylalanylalanin werden mit 10 g 3—5 prozent. amylalkoholischer Salzsäure bis zur Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, filtriert, aus dem Filtrate der Amylalkohol im Vakuum abdestilliert, und der Rückstand durch Kristallisation aus Wasser gereinigt. Kleine Blättchen vom Schmelzp. 155°.

0,1522 g gaben, mit CuO verbrannt, 14,65 ccm N bei 14° und 746 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{29}O_5N_3$ (M = 391):		Gefunden:
N_3	42	10,74	11,12 %.

Hippuryl-α-alanyl-α-alaninhydrazid,

$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)CO.NHNH_2$.

30 g Hippurylalanylalaninäthylester werden in 50 g absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung wird nach und nach zu 7 g Hydrazinhydrat, die in einem Rundkolben unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt werden, hinzugegeben. Nachdem alles zugesetzt ist, wird noch eine Stunde lang weiter erhitzt und dann das Reaktionsgemisch in eine Schale gegossen. Der nach mehrstündigem Stehen erhaltene Kuchen wird in einer Reibschale zerdrückt, abgesaugt und mit Alkohol und Äther nachgewaschen. Das Produkt wird entweder aus Alkohol oder Wasser umkristallisiert. Aus Alkohol erhält man so eine farblose Gallerte. Das vakuumtrockene, reine Hydrazid schmilzt bei 213°. Die Ausbeute betrug 75%.

Hippurylalanylalaninhydrazid reduziert wie Hippurhydrazid und auch Hippurylalaninhydrazid ammoniakalische Silberlösung.

I. 0,1836 g gaben, mit CuO verbrannt, 34,2 ccm N bei 22° und 748 mm.

II. 0,1509 g gaben, mit CuO verbrannt, 28,6 ccm N bei 25° und 745 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{21}O_4N_5$ (M = 335):		Gefunden: I.	II.
N_5	70	20,90	20,77	20,74 %.

Benzalhippurylalanylalaninhydrazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)CONHN:CHC_6H_5$.

Eine wäßrige Lösung des Hippurylalanylalaninhydrazids wird mit der berechneten Menge Benzaldehyd einige Zeit geschüttelt. Die ausgeschiedene, weiße, flockige Substanz wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzp. 238°.

0,1996 g gaben, mit CuO verbrannt, 29,45 ccm N bei 21° und 746 mm.

	Ber. für $C_{22}H_{25}O_4N_5$ (M = 423):		Gefunden:
N_5	70	16,55	16,44 %.

Hippurylalanylalaninazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)CO.N_3$.

10 g Hippurylalanylalaninhydrazid und 4 g Natriumnitrit werden in 500 ccm warmem Wasser gelöst. Zu der auf Zimmertemperatur erkalteten und dann filtrierten Lösung setzt man 14 g Eisessig; nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung des Azids in Form einer schaumigen Masse. Nach einer halben Stunde ist die Reaktion beendet. Man saugt das dem Hippurazid und Hippurylalaninazid sehr ähnliche Produkt ab, wäscht gut mit Eiswasser nach und trocknet auf Ton im Vakuum. Die Ausbeute betrug 70 %.

Hippurylalanylalaninazid schmilzt gegen 145° unter Zersetzung. In Äther ist es fast unlöslich, in heißem Benzol schwer löslich. In Alkali ist es leicht löslich und zwar ohne vorübergehende Fluorescenz. Beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft es kaum mehr, sondern schmilzt nur unter Zersetzung zu einem braunen Öl.

I. 0,1433 g gaben, mit CuO verbrannt, 29,6 ccm N bei 21° und 742 mm.

II. 0,1751 g gaben, mit CuO verbrannt, 33,6 ccm N bei 12° und 762 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{18}O_4N_6$ (M = 346):		Gefunden: I.	II.
N_6	84	24,28	22,95	22,83 %.

Diese Analysen wurden am Tage nach der Darstellung mit der im Vakuumexsikkator getrockneten Substanz ausgeführt. Zwei Tage später gab das Azid bei der Analyse 2—2,5 % Stickstoff weniger, als die Berechnung verlangt. Die Verbindung zersetzt sich somit beim Aufbewahren.

Hippuryl-α-alanyl-α-alaninazid und Äthylalkohol.

$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)NHCO_2C_2H_5$.

Hippurylalanylalaninazid wird am Rückflußkühler mehrere Stunden mit einem Überschuß von absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem die Gasentwicklung beendet, wird die Lösung heiß filtriert und das beim Erkalten ausgeschiedene Produkt aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Blättchen von Schmelzp. 203°.

0,111 g gaben, mit CuO verbrannt, 14,8 ccm N bei 15° u. 747 mm.

	Ber. für $C_{17}H_{24}O_5N_4$ (M = 364):		Gefunden:
N_4	56	15,38	15,35 %.

Hippuryl-α-alanyl-α-alaninazid und Ammoniak. (Harnstoffbildung)

$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)NHCONH_2$.

Hippurylalanylalaninazid wird in Benzol gelöst und in die Lösung trocknes Ammoniakgas eingeleitet. Nach einigem Stehen wird der größte Teil des Benzols verdampft. Beim Erkalten fällt das Amid als farblose, gallertartige Masse aus, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 199° schmolz.

0,1951 g gaben, mit CuO verbrannt, 37 ccm N bei 26° u. 756 mm.

	Ber. für $C_{15}H_{21}O_4N_5$ (M = 335):		Gefunden:
N_5	70	20,90	20,83 %.

Einige Dezigramme dieses Harnstoffabkömmlings wurden mit verdünnter Schwefelsäure eingedunstet. Hierbei trat alsbald starker Geruch nach Acetaldehyd auf; zugleich konnte Kohlensäure mit Kalkwasser nachgewiesen werden. Beim Erkalten schieden sich nach einigem Stehen einzelne wohl ausgebildete Kristalle von Hippursäure ab. Letztere wurden abfiltriert; das Filtrat entwickelte auf Zusatz von Natronlauge lebhaft Ammoniak.

Hippuryl-α-alanyl-α-alaninazid und Anilin.
(Harnstoffbildung)

$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)NHCONHC_6H_5$.

Hippurylalanylalaninazid wird mit Äther übergossen, nach Zusatz von überschüssigem Anilin einige Zeit geschüttelt und auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei entsteht ein weißer Niederschlag, der, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 226° zeigte.

I. 0,1175 g gaben, mit CuO verbrannt, 17,6 ccm N bei 19° und 758 mm.

II. 0,1513 g gaben, mit CuO verbrannt, 23,4 ccm N bei 22° und 746 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{25}O_4N_5$ (M = 411):		Gefunden: I.	II.
N_5	70	17,03	17,18	17,18 %.

Die Hydrolyse dieses Anilids wurde noch nicht näher untersucht. Nach der Analyse muß indessen Harnstoffumlagerung eingetreten sein.

Hippuryl-α-alanyl-α-alanyl-α-alanin,

$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)CO.$
$NHCH(CH_3)COOH$.

5 g Hippurylalanylalaninazid werden nach und nach mit einer alkalischen wäßrigen Lösung von 1,5 g Alanin versetzt, während die Flüssigkeit stets alkalisch gehalten wird. Aus dem Filtrate wird das entstandene Hippurylalanylalanylalanin mit konzentrierter Salzsäure unter Eiskühlung ausgefällt. Die

rohe Säure wird mehrere Male aus Wasser umkristallisiert. Sie bildet farblose, feine Nädelchen vom Schmelzp. 230°.

0,1473 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2986 g CO_2 u. 0,0860 g H_2O.
0,1603 g gaben, mit CuO verbrannt, 19,9 ccm N bei 18° u. 765 mm.

	Ber. für $C_{18}H_{24}O_6N_4$ (M = 392):		Gefunden:
C_{18}	216	55,10	55,28 %
H_{24}	24	6,12	6,49 „
N_4	56	14,29	14,43 „.

Experimentell abgeschlossen März 1903.

Einiges über die Skraupsche Chinolinsynthese und ihre Durchführung unter Verwendung von Oxyden bezw. Salzen der seltenen Erden;

von

B. M. Margosches.

Von den verschiedenen veröffentlichten synthetischen Bildungsweisen des Chinolins ($\alpha\beta$-Benzopyridins) und seiner Derivate hat sich bekanntlich vorwiegend die von Skraup entdeckte Synthese, wegen ihrer praktischen Durchführbarkeit, eingebürgert.

Nach der Skraupschen Synthese erhitzt man primäre aromatische Amine mit Glycerin, konzentrierter Schwefelsäure und Nitrobenzol bis zum Eintritt der „stürmischen Reaktion", und nach Beendigung derselben läßt man noch einige Stunden lang die Flüssigkeit im Sieden, da erfahrungsgemäß einer längeren Erhitzungsdauer bessere Ausbeuten entsprechen.[1])

Hierauf wird mit Wasser verdünnt und durch Einleiten von Wasserdampf das Nitrobenzol aus der sauren Flüssigkeit ausgetrieben. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird mit Natronlauge oder Kalkmilch versetzt und durch Destillation im Wasserdampfstrome das gebildete Chinolin nebst unverändertem Amin gewonnen. Durch Überführung des betreffenden Amins in das entsprechende Phenol kann das Chinolin in reinerem Zustande gewonnen werden.

Nähere Details über die Durchführung der in Rede stehenden Synthese, wie insbesondere über die weitere Reinigung des Chinolins hier zu besprechen, würde zu weit führen.

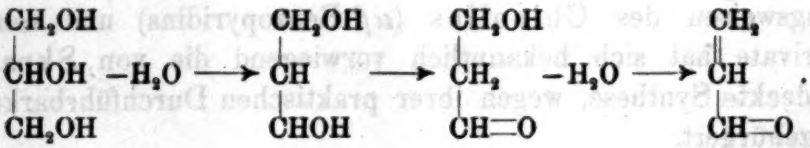
---

[1]) Das Erhitzen wird bekanntlich unter Verwendung eines Rückflußkühlers vorgenommen. — Zur Vermeidung des Eintritts der „stürmischen Reaktion" sei auf den Vorschlag von J. Walter (dies. Journ. [2] 49, 549 [1894]) verwiesen.

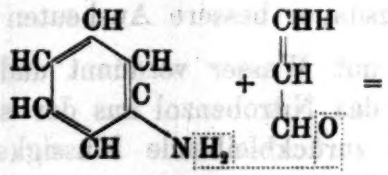
In den meisten Veröffentlichungen der periodischen und didaktischen Literatur werden bei der Besprechung der Chinolinsynthese die „Schwefelsäure“ als das „Kondensationsmittel“ und das „Nitrobenzol“ als das „Oxydationsmittel“ bezeichnet.

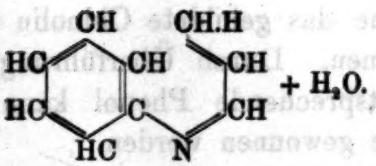
Der Mechanismus der bei der Bildung des Chinolins sich abspielenden intermediären Reaktionen wird in den Lehrbüchern gewöhnlich in folgender Weise veranschaulicht.[1])

Aus dem Glycerin entsteht unter dem Einflusse der als Kondensationsmittel wirkenden konzentrierten Schwefelsäure „Akroleïn“, und zwar:



Das Akroleïn reagiert als Aldehyd in normaler Weise mit dem Amin — in dem hier speziell anzuführenden Fall: Anilin — unter Bildung des entsprechenden Alkylidenanilins, und zwar des Akroleïnanilins:

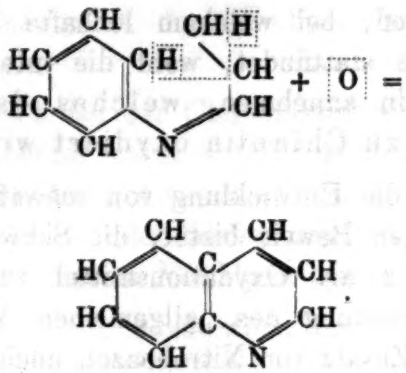




Aus diesem entsteht durch Wegoxydation zweier Wasserstoffatome: Chinolin:

---

[1]) Ich führe ihn hier nach dem jüngst erschienenen Werke von Th. Posner „Lehrbuch der synthetischen Methoden der organischen Chemie“, S. 401 (1908) an. Zu bemerken wäre noch, daß derselbe dort, wie auch sonst, als der „wahrscheinlich“ sich abspielende hingestellt wird.



Wie bereits oben angedeutet worden ist, wird allgemein das Nitrobenzol als bei der eben angegebenen Endreaktion Sauerstoff liefernd betrachtet.[1]) Die Chinolinbildung geht aber vor sich — wenn auch keineswegs glatt — auch dann, wenn man das Anilin ohne Zusatz von Nitrobenzol oder eines anderen Nitroderivates mit Glycerin und Schwefelsäure erhitzt.

$$C_6H_5NH_2 + C_3H_5(OH)_3 = C_9H_7N + 3H_2O + H_2.$$

Aus dieser, ebenfalls von Skraup angeführten Chinolinsynthese ist wegen des sich bildenden Wasserstoffs ebenfalls zu entnehmen, daß die Schwefelsäure nur als Kondensationsmittel wirkt.[2])

Die Auffassung der Wirkung der „Schwefelsäure" auch als „Oxydationsmittel" bei dem „ohne Nitrobenzolzusatz" angeführten Prozeß fand ich — trotz eifrigen Nachsuchens in der in reichhaltigem Maße mir zur Verfügung stehenden Literatur — nur in W. Königs Abhandlung betitelt „Synthesen des Chinolins".[3]) Nach diesem „darf man

---

[1]) Ich möchte hier insbesondere noch die in Gattermanns bekanntem Werke „Die Praxis des organischen Chemikers" (vergl. die verschiedenen Auflagen desselben) diesbezüglich gemachten Angaben: „Der zu der Reaktion erforderliche Sauerstoff wird dem Nitrobenzol entzogen, welches hierbei in noch nicht ganz aufgeklärter Weise reduziert wird", wörtlich zitiert haben.

[2]) Monatsh. Chem. 1, 317 (1880); 2, 141 (1881).

[3]) Ber. 13, 911 (1880). Bei Gegenwart von Nitrobenzol bildet sich nach Königs in der ersten Phase Akroleïnanilin, welches durch

bei diesem Prozeß, bei welchem lebhafte Entwicklung von schwefliger Säure stattfindet, wohl die intermediäre Bildung von Akroleïnanilin annehmen, welches dann durch die Schwefelsäure zu Chinolin oxydiert wird."[1])

Wenn auch die Entwicklung von schwefliger Säure noch keinen vollwertigen Beweis bietet, die Schwefelsäure bei der Chinolinbildung als Oxydationsmittel zu betrachten, so kommt bei Anwendung des „allgemeinen Verfahrens", also desjenigen unter Zusatz von Nitrobenzol, noch in Betracht, daß in manchen Fällen, trotz guter Ausbeute an Chinolin, verhältnismäßig eine große Menge des angewandten Nitrobenzols unverändert zurückgewonnen wird. Einiges könnte daher auch für die Auffassung der Schwefelsäure bei der Chinolinsynthese sowohl als Kondensations- resp. wasserentziehendes — wie auch als Oxydationsmittel und des Nitrobenzols als Sauerstoffüberträgers sprechen.

Vielleicht wirken sowohl Nitrobenzol wie auch die Schwefelsäure als oxydierende Agentien.

Schwefelsäure wirkt bekanntlich des öfteren gleichzeitig als Kondensations- und Oxydationsmittel (diesbezügliche Beispiele verzeichnet Lassar-Cohn in seinen „Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien".[2]) Fälle, wo die Schwefelsäure als Oxydationsmittel wirkt und diese Oxydation durch Zusatz von Katalysatoren beschleunigt wird, sind ebenfalls bekannt; es sei hier beispielsweise auf die von Bredig und Brown ausgeführte Untersuchung der Geschwindigkeit der Oxydation organischer Körper mit heißer konzentrierter

---

den Sauerstoff des Nitrobenzols zu Chinolin oxydiert wird, und dann wird der Rest C_6H_5N, des seines Sauerstoffs beraubten Nitrobenzols mit dem Akroleïn unter Abspaltung von Wasser ein weiteres Molekül Chinolin bilden. (Vergl. auch Skraup a. a. O.).

[1]) Auch Laubenheimer führt in seinem Lehrbuch der organischen Chemie (1894) an, daß Akroleïnanilin schon beim Erhitzen ohne Nitrobenzol — leichter jedoch unter dem Einfluß des oxydierend wirkenden Nitrobenzols — in Chinolin übergeführt wird.

[2]) 3. Auflage, II. Teil, 3. Abschnitt, S. 924—926. (Hamburg und Leipzig 1902).

Schwefelsäure und unter dem Einflusse von Katalysatoren hingewiesen.[1])

Das gewöhnlich bei der Chinolinsynthese zur Anwendung gelangende Nitrobenzol wurde von Knüppel (DRP. Nr. 87334 vom 25. Nov. 1894) durch Arsensäure ersetzt, und sollen, nach diesem, insbesondere bei der Herstellung von Chinolinderivaten gute Resultate mit diesem Verfahren erzielt werden.

Die Arsensäure ist bekanntlich mit Nitrobenzol in der Fuchsinfabrikation bereits in Konkurrenz getreten. Während dort das Nitrobenzol die Arsensäure zum größten Teil verdrängte, sollte hier, bei der Chinolinherstellung, insbesondere bei der Herstellung von Chinolinabkömmlingen, das Nitrobenzol der Arsensäure Platz machen. Ob und inwieweit in der Fabrikpraxis diese modifizierte Skraupsche Chinolinsynthese Eingang fand, ist mir nicht bekannt.[2])]

Knüppel hat sein Verfahren für Chinolin und einige Derivate ausgearbeitet und auch in den Berichten der d. chem. Ges.[3]) veröffentlicht. Das Studium des Mechanismus der sich in diesem speziellen Falle abspielenden Reaktionen hat er bei dem von ihm im Auge gehabten Ziel allerdings nicht besonders verfolgt. Gerade aber von diesem Standpunkte aus scheint mir diese Synthese von Wichtigkeit zu sein, und könnte wohl ein näheres Studium dieser Synthese in dieser Richtung mutatis mutandis, vielleicht auch für die Wirkungsweise der Schwefelsäure und eventuell auch des Nitrobenzols bei der Skraupschen Synthese gute Anhaltspunkte liefern.[4])

Gelegentlich der Durchführung von orientierenden Versuchen bei der Skraupschen Chinolinsynthese unter Zusatz

---

[1]) Vergl. Ref. Chem. Ztg. 1903, S. 687.

[2]) Im März 1899 wurde das Patent gelöscht. Vergl. Chem. Ztg. 1899, S. 279.

[3]) Vergl. daselbst 29, 703 (1896).

[4]) Knüppel führt zwar an, daß: $2C_6H_5NH_2 + 2C_3H_5(OH)_3 + 2H_3AsO_4 = 2C_9H_7N + As_2O_3 + H_2O$, woraus die Arsensäure als Oxydationsmittel aufzufassen wäre; eine Nachprüfung des Reaktionsverlaufes in oben angedeuteter Richtung ist jedoch bisher von anderer Seite noch nicht erfolgt.

von häufiger vorkommenden Metallsalzen des Kupfers, Eisens usw. (vergl. auch G. Schultz: „Die Chemie des Steinkohlenteers", 1900, I. Teil, S. 118) zum Anilin-Nitrobenzol-Schwefelsäure-Glyceringemisch überzeugte ich mich, daß auf diese Weise die Ausbeute an Chinolin tatsächlich um einige Prozente erhöht wird.

Mit Versuchen die Oxyde bezw. Salze der seltenen Erden, in Hinsicht auf ihre katalytischen bezw. oxydierenden Eigenschaften, für verschiedene technische Zwecke zu verwenden beschäftigt, habe ich auch deren Anwendung an Stelle des Nitrobenzols bei der Skraupschen Chinolinsynthese in Betracht gezogen.[1])

Ich untersuchte also die Wirkung der Oxyde und Salze der seltenen Erden in dieser Richtung, wobei ich jedoch als Ausgangsmaterial nicht die einzelnen Oxyde bezw. Salze der seltenen Erden, sondern die aus dem „Cerium oxalicum technicum" hergestellten Oxyde bezw. Sulfate verwendete. In diesem Gemisch waren neben sehr wenig Thorium größere Mengen von Cer, Lanthan, Neodym, Praseodym, Yttrium, usw. vorhanden gewesen.

Bei den von mir durchgeführten vorläufigen Versuchen wurde nicht wie bei den oben erwähnten Versuchen mit den Eisensalzen usw., unter gleichzeitiger Anwendung von

---

[1]) Die bei der Verarbeitung verschiedener thoriumhaltiger Mineralien auf Thorium- und in viel geringerem Maße auf Cerpräparate für die Zwecke der Glühkörperfabrikation als Abfallprodukt zurückbleibenden Verbindungen der Cerit- und Yttererden werden zur Zeit noch als lästiges Nebenprodukt bezeichnet, und könnte ihre Zuführung zu einer industriellen Verwertung als zu den aktuellsten technisch-ökonomischen Notwendigkeiten gerechnet werden. Es ist daher gewiß teilweise auch diesem Umstande zuzuschreiben, wenn in letzterer Zeit Vorschläge zur Herstellung verschiedener Produkte unter Benutzung der vorzüglichen katalytischen oder Oxydationswirkung der Salze der seltenen Erden auftauchen. Vergl. z B. u. a. V. Hölbling und H. Ditz, D.R.P. Nr. 142144 und 149677; H. Ditz und B. M. Margosches, D.R.P. Nr. 150226; Moest, Amer. Pat. Nr. 729502; Brandeis und Foerster, Ref. Chem. Ztg. 1903, usw. — Die ältere Patentliteratur vergl. in J. Herzfeld und O. Korns „Chemie der seltenen Erden". Berlin 1901. S. 205.

Nitrobenzol gearbeitet, sondern es wurde hier nur Oxydgemisch - Anilin - Glycerin - Schwefelsäure in Reaktion gebracht.

In dem Oxydgemisch der seltenen Erden sind auch einige Superoxyde vorhanden, welche, mit Schwefelsäure versetzt, Sauerstoff entwickeln. Werden nun Anilin, Glycerin, Oxydgemisch und Schwefelsäure gleichzeitig zusammengebracht, so erwärmt sich das Gemisch unter gleichzeitiger Entwicklung von Sauerstoff, und des öfteren tritt unter diesen Umständen ein Überschäumen ein. Letzteres kann jedoch vermieden werden, wenn man zunächst das Anilin mit dem Glycerin und der Schwefelsäure zusammenbringt, gut schüttelt und der abgekühlten Flüssigkeit portionenweise das Oxydgemisch zuführt. Bei Anwendung des Sulfatgemisches entfällt die angeführte Vorsichtsmaßregel.

Der von mir eingehaltene Gang bei der Durchführung der Versuche mittels Oxyden bezw. Salzen der seltenen Erden war der gewöhnliche, weiter oben kurz beschriebene.

Durch Vornahme einer großen Anzahl qualitativer Reaktionen, wie dieselben im bekannten Vortmannschen Werke „Über organische Analyse“ (1890) angeführt sind, überzeugte ich mich zunächst, ob tatsächlich eine Chinolinbildung stattgefunden hat. Nachdem der qualitative Befund positiv ausfiel, prüfte ich dasselbe auf seine Reinheit.

Ich schritt dann zur Durchführung quantitativer Versuche. Die hierbei erhaltenen Ausbeuten, über die ich in einer späteren Arbeit zu berichten gedenke, erreichten nicht die Höhe derjenigen, die bei der Durchführung des Nitrobenzolverfahrens erhalten wurden; ich schreibe dies dem willkürlichen Verhältnisse, in welchem das Oxydgemisch hinzugesetzt wurde, zu.

Zur sicheren Beurteilung dieser Modifikation des Skraupschen Verfahrens soll durch weitere Versuchsreihen festgestellt werden, in welchem Verhältnisse die in Betracht kommenden Reagentien hinzugefügt werden müssen, um die günstigste Ausbeute zu liefern, und ferner soll die Wirkung der einzelnen Oxyde der seltenen Erden studiert werden, um einen Schluß

bezüglich der günstigsten quantitativen Zusammensetzung des hinzuzufügenden Oxydgemisches ziehen zu können. Auch vergleichende Versuche nach dem Nitrobenzolverfahren und Arsensäureverfahren, wie auch solche unter gleichzeitiger Anwendung von Nitrobenzol und Oxyden resp. Salzen der seltenen Erden sollen in den Kreis der Untersuchung gezogen werden.

Brünn, Chemisch-technologisches Laboratorium der Technischen Hochschule, im Juni 1904.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

38. Verkettung von Amidosäuren;

von

Theodor Curtius.

V. Abhandlung.

Verkettung von α-Alanin und Glycin durch Benzoylalaninazid;

von

Theodor Curtius und **Charles Florent van der Linden.**

Wir haben das Azid des schon bekannten[1]) Benzoyl-α-alanins, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)COOH$, dazu benutzt, um zu längeren Alanylketten zu gelangen. Bei den analogen Untersuchungen von Curtius und Lambotte[2]) über die Einwirkung von Hippurazid auf α-Alanin enthielten die dargestellten Alanylketten immer außerdem noch das eine Glycyl der Hippursäure. Dies sollte mit Hilfe des Benzoylalanins vermieden werden. Wie aus dem folgenden hervorgeht, mußten aber auch wir schließlich das Glykokoll hinzuziehen, um zu längeren Ketten zu gelangen und erhielten so benzoylierte, gemischte Alanylglycylverbindungen.

Benzoylalanin wurde in Benzoylalaninäthylester[3]) und letzterer in ätherischer Lösung mit Hydrazinhydrat durch längeres Stehen bei Zimmertemperatur in das Hydrazid, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHNH_2$, übergeführt.

Benzoylalaninhydrazid zeigt das Verhalten der primären Säurehydrazide. Es ist in Wasser viel leichter löslich als

---

[1]) Baum, Zeitschr. f. physiol. Chem. **9**, 465 (1885); Emil Fischer, Ber. **32**, II, 2454 (1899).

[2]) Vergleiche die vorhergehende IV. Abhandlung.

[3]) Brenzinger, Zeitschr. f. physiol. Chem. **16**, 580 (1892).

Hippurhydrazid, besitzt stark reduzierende Eigenschaften und vereinigt sich mit Aldehyden und Ketonen unter Wasserabspaltung zu schwer löslichen Verbindungen. Das Hydrazid löst sich leicht in verdünnter Salzsäure. Das hierbei entstehende Chlorhydrat wurde noch nicht näher untersucht. Beim Schütteln mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann nimmt Benzoylalaninhydrazid einen Benzoylrest auf unter Bildung von Benzoylalaninbenzoylhydrazin, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHNH.COC_6H_5$.

Aus dem Benzoylalaninhydrazid wurde auf zwei verschiedenen Wegen das symmetrische Dibenzoylalaninhydrazin

$$C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NH$$
$$C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NH$$

gewonnen. Einmal entstand dasselbe als Nebenprodukt bei der Bereitung des Benzoylalaninazids durch gleichzeitige oxydierende Wirkung der salpetrigen Säure auf zwei Moleküle Hydrazid, ein Prozeß, der bisher bei der Bildung von symmetrischen Dihydraziden aus Säurehydraziden nur selten beobachtet wurde:

$$\underset{\text{Benzoylalaninhydrazid}}{2C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHNH_2} + O_2 =$$

$$\underset{\text{symm. Dibenzoylalaninhydrazin}}{(C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NH)_2} + N_2 + 2H_2O$$

Ferner wurde dasselbe Dihydrazid durch Oxydation von Benzoylalaninhydrazid mit Jod in alkoholischer Lösung nach dem bekannten Verfahren erhalten.

Benzoylalaninhydrazid gibt mit salpetriger Säure Benzoylalaninazid, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.N_3$, das in seinem Verhalten viel Ähnlichkeit mit Hippurazid zeigt. Es bildet ein in Wasser unlösliches, kristallinisches Pulver, das beim Erhitzen wie Schießpulver lebhaft verpufft und aus kaltem absolutem Alkohol unzersetzt umkristallisiert werden kann.

Benzoylalaninazid gibt beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Stickstoff und Kohlensäure ein in Wasser unlösliches Harnstoffderivat, welches aber noch nicht weiter untersucht wurde. Beim Kochen mit absoluten Alkoholen entstehen unter Stickstoffentwicklung Urethane von normaler Zusammensetzung.

Auf diese Weise wurden die Verbindungen $C_6H_5CO.NH.CH(CH_3)NH.CO_2CH_3$ und $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)NH.CO_2C_2H_5$ gewonnen. Erhitzt man dieselben mit verdünnter Schwefelsäure, so entweicht nach kurzem Kochen Acetaldehyd und Kohlendioxyd. Die Hydrolyse vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Äthylurethan}}{C_6H_5CO.NHCH(CH_3)NH.CO_2C_2H_5} + 3H_2O =$$

$$C_6H_5COOH + \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3CHO} + 2NH_3 + CO_2 + C_2H_5OH$$

Bei der Einwirkung von Anilin oder p-Toluidin auf das Azid trat in den beobachteten Fällen nur Abspaltung von Stickstoffwasserstoff ein, so daß das normale Anilid, $C_6H_5CO.NH.CH(CH_3)CO.NHC_6H_5$, bezw. das Toluidid, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHC_6H_4(CH_3)$, erhalten wurde.

Benzoylalaninazid gab mit Alanin in wäßriger, alkalischer Lösung unter Abspaltung von Stickstoffnatrium Benzoylalanylalanin, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)COOH$.

Benzoylalanylalanin zeigt das Verhalten einer starken einbasischen Säure. Durch Neutralisieren mit Ammoniak erhält man das leicht lösliche Ammonsalz und hieraus beim Versetzen mit Höllensteinlösung einen weißen Niederschlag des schwer löslichen Silbersalzes. Letzteres setzt sich mit Jodäthyl, teilweise schon bei Zimmertemperatur, vollständig beim Erhitzen um. Hierbei wurden aber nur sehr geringe Mengen des gesuchten Esters, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)CO_2C_2H_5$, erhalten; die Hauptmasse bildete ein Gemisch von Zersetzungsprodukten, das nach Benzoëester roch. Auch mit 1—3 prozent. alkoholischer Salzsäure, sowie mit Zinkchlorid in heißer alkoholischer Lösung wurde keine bessere Ausbeute an Ester erzielt.

Hydrazinhydrat liefert mit Benzoylalanylalaninester nach längerem Stehen in der Kälte ein in schönen Nadeln kristallisierendes Hydrazid. Die kleine, so gewonnene Menge wurde in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt, wobei alsbald die Benzalverbindung in weißen Flocken ausfiel.

Mit salpetriger Säure scheidet die wäßrige Lösung des Hydrazids sofort einen weißen Kristallschaum ab, welcher nach dem Absaugen und Trocknen beim Erhitzen lebhaft verpufft, also wohl jedenfalls das erwartete Benzoylalanyl-

alaninazid, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)CO.N_3$, dargestellt. Da es uns nicht gelang, den Ester des Benzoylalanylalanins in größeren Mengen zu erhalten, mußten wir auf weitere synthetische Versuche mit dem daraus entstehenden Hydrazid und Azid verzichten.

Wie aus den Untersuchungen des einen von uns mit Wüstenfeld[1]) und Levy[2]) hervorgeht, ist das Glykokoll zur Kettenbildung besonders befähigt. Wir haben darum nunmehr Versuche angestellt, Benzoylalaninazid mit Glycin zu vereinigen, die so erhaltene Säure über den Ester und das Hydrazid in das Azid überzuführen und letzteres womöglich nochmals mit Glykokoll oder Alanin zu kondensieren.

Aus Benzoylalaninazid und Glykokoll konnte so in der Tat nach Schotten-Baumann leicht Benzoylalanylamidoessigsäure, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH_2COOH$, gewonnen werden. Kupfer- und Silbersalz der Säure wurden wasserfrei erhalten.

Benzoylalanylglykokoll ließ sich im Gegensatz zu Benzoylalanylalanin wieder leicht mittelst 3 prozent. alkoholischer Salzsäure esterifizieren. Der so entstehende Benzoylalanylglycinester, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH_2CO_2C_2H_5$, kann aus heißem Wasser unzersetzt umkristallisiert werden.

Eine ätherisch-alkoholische Lösung dieses Esters gab mit Hydrazinhydrat das in Wasser schon in der Kälte leicht lösliche Benzoylalanylglycinhydrazid, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH_2CO.NHNH_2$.

Letzteres liefert mit Aldehyden und Ketonen unter Wasserabspaltung kristallinische Verbindungen, die sich durch ihre geringe Löslichkeit in Wasser auszeichnen. Benzoylalanylglykokollhydrazid löst sich leicht in Salzsäure. Das hierbei entstehende Chlorhydrat wurde nicht in kristallinischem Zustand erhalten und nicht weiter untersucht.

Die wäßrige Lösung des Hydrazids gab mit Nitrit und Essigsäure keine Fällung. Wurde aber, statt mit Essigsäure, mit verdünnter 25-prozentiger Salpetersäure angesäuert,

---

[1]) Ber. 35, III, 3226 (1902). Vergleiche ferner die vorhergehende II. Abhandlung.

[2]) Siehe die vorstehende III. Abhandlung.

so schied sich nach einigem Stehen Benzoylalanylglykokollazid, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH_2CO.N_3$, als körnige kristallinische Masse ab.

Benzoylalanylglykokollazid wurde nunmehr von neuem mit Glykokoll in wäßriger alkalischer Lösung vereinigt. Das so erhaltene Benzoylalanylglycylglykokoll, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH_2CO.NHCH_2COOH$, gibt mit Fehlingscher Lösung die Biuretreaktion der längeren Glycylketten.

Dasselbe Benzoylalanylglycylglykokoll wurde ferner durch Kondensation von Benzoylalaninazid mit salzsaurem Glycylglycin nach Schotten-Baumann gewonnen.

Endlich wurden noch Versuche angestellt, um Benzoylalanylglykokollazid sowohl mit Alanin, wie mit Glycylglycin zu kuppeln. Die Substanzen wurden in der üblichen Weise in alkalischer Lösung zusammengebracht und letztere vorsichtig mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Dabei trübte sich die Flüssigkeit jedesmal, aber ohne daß auch nach längerem Stehen unter gleichzeitiger Kühlung in Eis eine faßbare Fällung erfolgte. Wegen Mangel an Material mußten wir vorläufig von einer Fortsetzung dieser Versuche absehen.

Experimentelles.

Benzoylalanin, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)COOH$, wurde nach dem Verfahren von Emil Fischer nach Schotten-Baumann aus α-Alanin und Benzoylchlorid bereitet.[1])

0,2078 g gaben, mit CuO verbrannt, 13,55 ccm N bei 18° und 752 mm.

	Ber. für $C_{10}H_{11}O_3N$ (M = 193):		Gefunden:
N	14	7,26	7,45 %.

Das so erhaltene Benzoylalanin wurde mit Alkohol und Salzsäure nach den Angaben von Brenzinger in den Äthylester, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO_2C_2H_5$, übergeführt.[2])

---

[1]) Ber. 32, II, 2454 (1899).

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 16, 580 (1892).

Benzoylalaninhydrazid, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHNH_2$.

Die Darstellung des Hydrazids aus Benzoylalaninester bereitete anfangs viele Schwierigkeiten, da das in alkoholischer Lösung in der Wärme oder bei Zimmertemperatur gewonnene Hydrazid durch anhaftendes Hydrazinhydrat sich jedesmal zersetzte. Am besten arbeitet man in einem Löungsmittel, worin wohl der Ester löslich, das entstehende Hydrazid aber unlöslich ist.

10 g Ester werden in 50 g Äther unter gelindem Erhitzen gelöst und dieser Lösung 4 g Hydrazinhydrat in einem Erlenmeyerkolben mit größerer Bodenfläche zugefügt. Da das Hydrazinhydrat nur sehr wenig von der ätherischen Lösung aufgenommen wird, werden noch 3 ccm absoluter Alkohol zugesetzt und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach einiger Zeit beginnt sich eine farblose, kristallinische Masse auszuscheiden. Der Inhalt des Kolbens muß ab und zu durcheinander geschüttelt werden, um noch unveränderten Ester mit dem Hydrazinhydrat in Reaktion zu bringen.

Bei der Darstellung größerer Mengen Benzoylalaninhydrazids verfährt man vorteilhaft so, daß man die Reaktion am Vormittag einleitet; man kann dann die Ausscheidung des Hydrazids am Nachmittag verfolgen und das Ganze noch über Nacht stehen lassen. Auch empfiehlt es sich, zur Beschleunigung der Reaktion dieselbe in mehreren Kolben mit flachem Boden vor sich gehen zu lassen. Am nächsten Morgen saugt man die feste, weiße Masse ab, wäscht das zurückbleibende Hydrazid wiederholt mit alkoholhaltigem Äther aus, preßt auf Fließpapier ab und kristallisiert nach dem Verdampfen des Äthers aus 5 Teilen auf 70° erwärmtem verdünntem Alkohol (1 Teil Alkohol, 2 Teile Wasser) um.

Das Rohprodukt muß sofort umkristallisiert werden, da sich dasselbe, wenn man es nach dem Verdunsten des Äthers zu lange auf dem Fließpapier liegen läßt, unter starker Wärmeentwicklung zersetzt. Diese Zersetzung rührt jedenfalls von überschüssigem Hydrazinhydrat her, das durch Auswaschen mit Äther nicht vollständig entfernt werden kann. Nach dem Umkristallisieren dagegen läßt sich das Hydrazid beliebig

lange aufheben ohne Zersetzung. Aus 20 g Ester wurden 17 bis 18 g reines Hydrazid = 91—96 % der Theorie erhalten. Den Analysen nach enthielt die Substanz noch etwas Wasser.

I. 0,1497 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,310 g CO_2 u. 0,0948 g H_2O.
0,1372 g gaben, mit CuO verbrannt, 23,7 ccm N bei 20° und 751 mm.

II. 0,1514 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3122 g CO_2 u. 0,0936 g H_2O.
0,1799 g gaben, mit CuO verbrannt, 31,1 ccm N bei 20° und 753 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2N_2$ (M = 207):		Gefunden: I.	II.
C_{10}	120	57,97	56,46	56,24 %
H_{12}	13	6,28	7,10	6,93 „
N_2	42	20,29	19,48	19,55 „.

Benzoylalaninhydrazid kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 105°—107°, welche sich in kaltem Wasser und Alkohol leicht lösen. In Benzol oder Äther ist es unlöslich. In verdünnten Mineralsäuren löst es sich leicht auf. Das Chlorhydrat wird durch Auflösen in kalter konzentrierter Salzsäure und Eindampfen im Vakuum in feinen Nädelchen erhalten, die von Wasser spielend aufgenommen werden; ihre wäßrige Lösung gibt, mit Benzaldehyd geschüttelt, eine rein weiße Benzalverbindung ohne eine Spur von gelbem Benzaldazin. Konzentrierte Salzsäure spaltet also in der Kälte kein Hydrazin ab.

Benzalbenzoylalaninhydrazid, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHN:CHC_6H_5$.

2,5 g Hydrazid werden in 25 ccm Wasser gelöst und 1,3 g Benzaldehyd unter Schütteln allmählich zugegeben. Die entstandene weiße, flockige Masse wird nach einigem Stehen abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in wenig warmem Alkohol gelöst. Hierauf fügt man heißes Wasser hinzu, bis die Flüssigkeit sich zu trüben anfängt, und läßt erkalten. Die ausgeschiedenen, zu Flocken vereinigten Nädelchen werden abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Schmelp. 194°. In heißem absolutem Alkohol leicht, in verdünntem Alkohol schwerer löslich, in Wasser unlöslich.

0,1476 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3732 g CO_2 u. 0,0786 g H_2O.
0,1894 g gaben, mit CuO verbrannt, 23,8 ccm N bei 17° u. 750 mm.

	Ber. für $C_{17}H_{17}O_2N_3$ (M = 295):		Gefunden:
C_{17}	204	69,15	68,96 %
H_{17}	17	5,76	5,97 „
N_3	42	14,24	14,39 „.

Acetonbenzoylalaninhydrazid, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHN:C(CH_3)_2$.

Eine Lösung von 2 g Hydrazid in 25 ccm Wasser wird mit 0,6 g Aceton geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Hierbei scheiden sich schöne Nädelchen aus, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen werden. Die Substanz schmilzt bei ungefähr 75° bis 80°, wird aber bei steigender Temperatur wieder fest und schmilzt dann erst wieder bei etwa 151°, eine Erscheinung, die wohl auf einen Kristallwassergehalt der Nadeln zurückzuführen ist. Im Exsikkator über Schwefelsäure werden die Kriställchen undurchsichtig. Kristallisiert man die verwitterte Masse nun aus Aceton um, so erhält man schöne, farblose Nadeln, die jetzt scharf bei 157,5° schmelzen.

0,1364 g gaben, mit CuO verbrannt, 21 ccm N bei 23° u. 752 mm.

	Ber. für $C_{13}H_{17}O_2N_3$ (M = 247):		Gefunden:
N_3	42	17,04	17,17 %.

Benzoylalaninbenzoylhydrazin, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHNH.COC_6H_5$.

1 g Benzoylalaninhydrazid wird in 15 ccm Wasser gelöst und zu dieser Lösung 1,4 g Benzoylchlorid (auf 1 Mol. Hydrazid ungefähr 2 Mol. Benzoylchlorid) hinzugegeben. Hierauf macht man mit verdünnter Natronlauge deutlich alkalisch und erwärmt gelinde. Die Lösung wird trübe und setzt die Benzoylverbindung in Flocken ab. Letztere werden nach längerem Stehen abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und in heißem Alkohol gelöst. Zu der alkoholischen Lösung gibt man warmes Wasser bis zur Trübung und läßt dann erkalten. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus heißem, verdünntem Alkohol gewinnt man die reine Verbindung in Nädelchen, welche bei 180° – 184° schmelzen, in Alkohol leicht löslich, in Wasser aber unlöslich sind.

0,1262 g gaben, mit CuO verbrannt, 14,8 ccm N bei 21° u. 755 mm.

	Ber. für $C_{17}H_{17}O_3N_5$ (M = 311):		Gefunden:
N_5	42	13,50	13,23 %.

Benzoylalaninazid, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.N_3$.

20 g Benzoylalaninhydrazid werden in 250 ccm warmem Wasser gelöst, auf Zimmertemperatur abgekühlt, und in diese Lösung 7,2 g reines Natriumnitrit gegeben. Die Flüssigkeit wird dann allmählich unter lebhaftem Umrühren in ein eiskaltes Gemisch von 10 ccm Eisessig und 30 ccm Wasser eingetragen. Die Temperatur darf nicht über 0° steigen. Hierbei scheidet sich das Azid als flockige Masse aus, die, wenn man nicht sehr energisch umrührt, leicht schmierig an den Glaswandungen festhaftet, sich zu größeren, harten Stücken vereinigt oder auch in fein körnigen Zustand übergeht. Nach ungefähr halbstündigem Stehen (die Zeit einbegriffen, welche für das Zufließenlassen der Hydrazidlösung in die Essigsäure nötig ist), wird abfiltriert, mit eiskaltem Wasser gewaschen, auf einen Tonteller abgepreßt und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Es empfiehlt sich, nicht zu große Mengen von Hydrazid auf einmal zu verarbeiten, da sich hierbei die Ausbeute an Azid wesentlich verringert. Meistens wurden nur 20 g Hydrazid auf einmal in Angriff genommen und daraus 12,5 g Azid gewonnen entsprechend einer Ausbeute von 60 %.

Aus dem Filtrat des Azids schied sich bei längerem Stehen unter ziemlich starker Gasentwicklung ein weißer, voluminöser Niederschlag aus, der sich als Dibenzoylalaninhydrazin erwies. Es empfiehlt sich daher, das Azid nicht längere Zeit, als angegeben, mit der Flüssigkeit, worin es entstanden, in Berührung zu lassen, da es sonst durch die Nachfällung von Dihydrazid verunreinigt werden kann.

Das rohe Azid wurde zur Analyse vorsichtig aus kaltem absolutem Alkohol umkristallisiert.

0,1302 g gaben, mit CuO verbrannt, 27,8 ccm N bei 16° u. 758 mm.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_2N_4$ (M = 218):		Gefunden:
N_4	56	25,69	24,83 %.

Benzoylalaninazid bildet ein weißes, kristallinisches Pulver, das bei 54° schmilzt und kaum einen Grad höher sich unter

Gasentwicklung lebhaft zersetzt. Auf dem Platinspatel erhitzt, schmilzt es zuerst und verpufft dann heftig. Es löst sich sehr leicht in kaltem Alkohol und Äther. Auch in verdünnter Natronlauge ist es leicht löslich, vorübergehende blau-gelbe Fluorescenz, wie Hippurazid, zeigend.

Benzoylalaninazid und Methylalkohol, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)NH.CO_2CH_3$.

3 g Benzoylalaninazid werden in 25 ccm absoluten Methylalkohols gelöst, die Lösung filtriert und darauf eine halbe Stunde am Rückflußkühler im Wasserbade gekocht. Unter Stickstoffentwicklung scheiden sich nach einiger Zeit weiße Flocken aus der Flüssigkeit aus. Wenn die Gasentwicklung beendet, wird die Lösung, ohne zu filtrieren, im Vakuumexsikkator bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand zweimal aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert. Man erhält so das Urethan in schneeweißen Nadeln vom Schmelzpunkt 150°, welche in absolutem Alkohol leicht, in Wasser kaum löslich sind.

0,1474 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3204 g CO_2 u. 0,0848 g H_2O.

0,1705 g gaben, mit CuO verbrannt, 19,4 ccm N bei 22° und 755 mm.

	Ber. für $C_{11}H_{14}O_3N_2$ (M = 222):		Gefunden:
C_{11}	132	59,46	59,28 %
H_{14}	14	6,31	6,45 „
N_2	28	12,61	12,81 „.

Benzoylalaninazid und Äthylalkohol, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)NH.CO_2C_2H_5$.

3 g Azid werden mit 30 ccm absolutem Athylalkohol eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht, und das entstandene Äthylurethan ebenso wie die Methylverbindung isoliert. Nach zweimaligem Umkristallisieren bildet die Substanz schneeweiße Nadeln vom Schmelzpunkt 140°, welche ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Methylurethan zeigen.

0,1224 g gaben, mit CuO verbrannt, 18,4 ccm N bei 21° u. 747 mm.

	Ber. für $C_{12}H_{16}O_3N_2$ (M = 236):		Gefunden:
N_2	28	11,87	12,21 %.

Benzoylalaninanilid, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHC_6H_5$.

2 g Benzoylalaninazid werden in eine Lösung von 1 g Anilin in 20 ccm Äther eingetragen. Das Azid löst sich leicht auf. Falls die Lösung nicht klar ist, wird rasch filtriert. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung farbloser Kriställchen von Benzoylalaninanilid, ist aber erst nach mehrstündigem Stehen zu Ende. Man filtriert und wäscht gut mit Äther aus. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol (1 : 1) oder aus Benzol erhält man weiße Nädelchen vom Schmelzp. 163°—165°, welche in heißem Alkohol und Benzol leicht, in Wasser und Äther kaum löslich sind.

0,148 g, aus Benzol umkristallisiert, gaben, mit CuO verbrannt, 13,4 ccm N bei 21° und 755 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_2N_2$ (M = 268):		Gefunden:
N_2	28	10,45	10,22 %.

Benzoylalanin-p-toluidid,
$C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHC_6H_4(CH_3)$.

Zu einer Lösung von 1,1 g p-Toluidin in 20 ccm Äther werden 2 g Benzoylalaninazid gegeben, die Flüssigkeit, wenn sich nicht alles Azid sofort auflöst, schnell filtriert und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach mehrstündigem Stehen hat sich das Toluidid als weiße Kristallmasse vollständig ausgeschieden. Es wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus verdünntem Alkohol oder Benzol umkristallisiert. Aus ersterem erhält man glänzende Blättchen, aus letzterem Nädelchen vom Schmelzp. 172°—175°. Die Substanz ist in heißem Alkohol leicht, in Äther wenig löslich und in Wasser unlöslich.

0,152 g gaben, mit CuO verbrannt, 13,8 ccm N bei 23° u. 756 mm.

	Ber. für $C_{17}H_{18}O_2N_2$ (M = 282):		Gefunden:
N_2	28	9,93	10,18 %.

Dibenzoylalaninhydrazin,
$C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHNH.COCH(CH_3)NH.COC_6H_5$.

Wie oben erwähnt, bildet sich im wäßrigen Filtrat des Benzoylalaninazids nach einiger Zeit eine weiße, voluminöse Masse, die sich, während in der Flüssigkeit deutliche Gasentwicklung zu beobachten ist, an der Oberfläche als Schaum

ansammelt. Letzterer wurde abfiltriert, mit viel Wasser ausgewaschen und durch Umkristallisieren aus heißem, verdünntem Alkohol in feinen, farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 262° erhalten.

0,149 g gaben, mit CuO verbrannt, 19,3 ccm N bei 23° u. 760 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{22}O_4N_4$ (M = 382):		Gefunden:
N_4	56	14,66	14,60 %.

Da die Stickstoffbestimmung auf das Dihydrazid des Benzoylalanins hinwies, wurde versucht, dasselbe Produkt auch nach der üblichen Methode mittels Jod aus dem Hydrazid zu gewinnen.

2 g Benzoylalaninhydrazid werden in 15 ccm Alkohol (96 prozent.) gelöst und in diese Lösung allmählich 2,5 g Jod eingetragen. Das Jod löst sich rasch unter starker Gasentwicklung auf. Die braungefärbte Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade fast vollständig eingedampft und dann mit Wasser versetzt, wobei eine braune, schmierige Masse ausfällt. Befreit man letztere durch Kochen mit Wasser von überschüssigem Jod, so scheidet sich aus der entfärbten Lösung das Dihydrazid flockig aus. Das Produkt wird abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält so feine, weiße Nädelchen von dem oben angegebenen Schmelzp. 262°.

0,1506 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,346 g CO_2 u. 0,0807 g H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{22}O_4N_4$ (M = 382):		Gefunden:
C_{20}	240	62,83	62,66 %
H_{22}	22	5,76	6,01 „.

Dibenzoylalaninhydrazin löst sich in heißem Alkohol leicht auf. In Wasser und Äther ist es unlöslich.

Die aus dem Hydrazid nach beiden Verfahren durch Oxydation mit salpetriger Säure oder mit Jod erhaltenen Produkte sind völlig identisch.

Benzoylalanylalanin,
$C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)COOH$.

4,1 g Alanin werden in möglichst wenig Wasser gelöst und hierauf Natronlauge zugegeben bis zur deutlich alkalischen Reaktion. In diese Lösung werden in kleinen Portionen 10 g frisch bereitetes, gepulvertes Benzoylalaninazid eingetragen und

nach jedesmaligem Zusatz tüchtig geschüttelt. Man hält die Lösung dauernd alkalisch; das Azid löst sich schnell und klar auf. Nach einigem Stehen wird in Eis gekühlt und darauf mit verdünnter Salzsäure in geringem Überschuß versetzt. Die Lösung trübt sich anfangs nur wenig unter Stickstoffwasserstoffentwicklung. Erst allmählich entsteht bei guter Kühlung und Umschütteln an den Wandungen vom Gefäß ein kristallinischer Niederschlag. Man läßt noch längere Zeit in Eis stehen, um eine möglichst vollständige Abscheidung zu erzielen, filtriert dann und wäscht mit Eiswasser aus. Durch einmaliges Umkristallisieren aus heißem Wasser wurde das Benzoylalanylalanin rein erhalten.

Es empfiehlt sich, in möglichst konzentrierter Lösung zu arbeiten, da das Benzoylalanylalanin sonst nur schwer ausfällt und wegen seiner bedeutenden Löslichkeit in Wasser die Ausbeute wesentlich geringer wird. 10 g Azid und 4,1 g Alanin gaben 8,5 g reines Benzoylalanylalanin entsprechend 70 %.

Die Verbindung bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 170°—171°. In heißem Wasser und Alkohol ist dieselbe leicht, in kaltem Wasser schwerer löslich, in Äther unlöslich.

0,1508 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3254 g CO_2 u. 0,0832 g H_2O.
0,1722 g gaben, mit CuO verbrannt, 16,7 ccm N bei 19° u. 746 mm.

	Ber. für $C_{13}H_{16}O_4N_2$ (M = 264):		Gefunden:
C_{13}	156	59,09	58,85 %
H_{16}	16	6,06	6,19 „
N_2	28	10,61	10,94 „.

Benzoylalanylalanin ist eine starke Säure, welche Kohlensäure aus ihren Salzlösungen austreibt. Sie gibt mit Fehlingscher Lösung keine Violettfärbung.

Benzoylalanylalaninäthylester, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)CO_2C_2H_5$.

I. Aus dem Silbersalz der Säure mit Jodäthyl.

10 g Benzoylalanylalanin werden in möglichst wenig Wasser mit Ammoniak genau neutralisiert — die Säure löst sich leicht auf — und unter stetem Umrühren so lange konzentrierte Höllensteinlösung hinzugegeben, bis keine Fällung mehr erfolgt. Nach einstündigem Stehen im Dunkeln wird

der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bringt man das fein gepulverte Salz mit einer alkoholischen Lösung von Jodäthyl zusammen, so scheidet sich schon in der Kälte viel gelbes Jodsilber ab. Das Gemisch wird noch eine Stunde im Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, das Jodsilber abfiltriert und das Filtrat im Vakuumexsikkator eingedampft. Hierbei hinterbleibt ein dicker Syrup, der nach Benzoëester riecht und nach längerem Stehen im Exsikkator fest wird. Der Rückstand wird wiederholt umkristallisiert, wobei schließlich farblose Nadeln von konstantem Schmelzpunkt 148°—149° erhalten werden. Die Ausbeute ist aber sehr gering. Dieselbe wurde auch nicht besser, als zur Verdünnung des Jodäthyls Benzol oder Äther-Alkohol verwendet wurde.

II. Aus der Säure mit alkoholischer Salzsäure.

2 g Säure wurden in 15 ccm einer 1—3 prozent. alkoholischen Salzsäure bei Zimmertemperatur unter Umschütteln gelöst, nach einigem Stehen ward die Lösung in Natriumbikarbonatlösung gegossen und mit Kochsalz gesättigt. Hierbei fiel ein Gemisch von Estern aus. Beim Umkristallisieren aus heißem Wasser schieden sich bei ungefähr 80° ölige Tropfen ab, die, von der Flüssigkeit abfiltriert, erstarrten und als Benzoylalaninester (Schmelzp. 76°) erkannt wurden. Aus der von letzterem abfiltrierten Flüssigkeit fielen dann beim Erkalten kleine Mengen von Benzoylalanylalaninester in farblosen Nadeln aus. Dieselben schmolzen wie oben bei 148° — 149° und waren in Alkohol und heißem Wasser leicht, in Äther schwerer löslich.

0,1578 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3572 g CO_2 u. 0,1025 g H_2O.

0,1552 g gaben, mit CuO verbrannt, 13,7 ccm N bei 25° und 760 mm.

	Ber. für $C_{15}H_{20}O_4N_2$ (M = 292):		Gefunden:
C_{15}	180	61,64	61,74 %
H_{20}	20	6,85	7,28 „
N_2	28	9,59	9,84 „.

Bei einem Versuch, die Säure durch Kochen mit alkoholischer Zinkchloridlösung zu esterifizieren, wurden ebenfalls nur sehr kleine Mengen Ester gewonnen.

Benzoylalanylalaninhydrazid,
$C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)CO.NHNH_2$.

0,5 g Benzoylalanylalaninester wurden mit 20 ccm Äther überschichtet und so lange absoluter Alkohol hinzugefügt, bis der Ester beim Erwärmen in Lösung ging. Hierauf ward die berechnete Menge Hydrazinhydrat zugegeben und das Gemisch sich selbst überlassen. Nach längerem Stehen schieden sich Nädelchen aus, die abfiltriert und mit alkoholhaltigem Äther ausgewaschen wurden. Das nicht weiter umkristallisierte Hydrazid schmolz bei 183°—184°. Zur Analyse war die Menge desselben zu gering. Es wurde daher sofort in die Benzalverbindung übergeführt.

Benzalbenzoylalanylalaninhydrazid,
$C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)CO.NHN:CHC_6H_5$.

Die wäßrige Lösung des Benzoylalanylalaninhydrazids gab, mit Benzaldehyd geschüttelt, weiße Flocken, welche aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurden. Die Substanz schmolz gegen 230° unter geringer Braunfärbung. Die Stickstoffbestimmung gab keine scharfe Zahl.

0,054 g gaben, mit CuO verbrannt, 7,8 ccm N bei 21° und 753 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{22}O_3N_4$ (M = 366):		Gefunden:
N_4	56	15,30	16,25 %.

Benzoylalanylalaninazid,
$C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH(CH_3)CO.N_3$.

Benzoylalanylalaninhydrazid gab in wäßriger Lösung mit verdünnter Essigsäure und Nitrit in der Kälte eine schaumige Abscheidung, die abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet beim Erhitzen auf dem Platinspatel lebhaft verpuffte. Das hier zweifellos vorliegende Benzoylalanylalaninazid konnte wegen der geringen erhaltenen Menge noch nicht näher untersucht werden.

Benzoylalanylglykokoll,
$C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH_2COOH$.

3,5 g Glykokoll werden in wenig Wasser gelöst und Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzu-

gegeben. In diese Lösung trägt man allmählich 10 g Benzoylalaninazid unter Umschütteln ein; die Flüssigkeit muß dabei dauernd alkalisch bleiben. Die so erhaltene, eisgekühlte Lösung wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Hierbei fällt die neue Säure als dicke, breiige Masse aus. Nach längerem Stehen saugt man ab, wäscht mit eiskaltem Wasser aus und kristallisiert aus heißem Wasser, dem man etwas Alkohol zugefügt hat, um. Die Ausbeute betrug 10 g rohes Benzoylalanylglykokoll entsprechend 87 % der Theorie.

Die Säure bildet feine, farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 166° und treibt Kohlensäure aus Sodalösung aus. Mit Fehlingscher Lösung gibt sie keine Biuretreaktion. In heißem Wasser und Alkohol ist die Substanz leicht, in kaltem Wasser schwerer löslich, in Äther oder Benzol unlöslich.

0,1525 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3234 g CO_2 u. 0,0791 g H_2O.
0,1576 g gaben, mit CuO verbrannt, 16,3 ccm N bei 22° und 741 mm.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_4N_2$ (M = 250):		Gefunden:
C_{12}	144	57,60	57,84 %
H_{14}	14	5,60	5,81 „
N_2	28	11,20	11,42 „.

Benzoylalanylglykokoll wurde mit wenig Wasser zu einem Brei angerührt und so viel Ammoniak zugegeben, bis die Säure genau neutralisiert war und sich vollständig gelöst hatte. Diese konzentrierte Ammonsalzlösung gab mit Metallsalzlösungen folgende Reaktionen:

Mit Kupfersulfat nach einigem Stehen einen körnigen, hellblauen Niederschlag. Mit Silbernitrat eine weiße Fällung. Mit Eisenchlorid einen rotbraunen Niederschlag. Mit Chlorbarium trat im Anfang keine Fällung ein, auch nicht beim Erhitzen; nach mehrstündigem Stehen aber entstand ein weißer Niederschlag. Magnesiumsulfat und Chlorcalcium gaben keine Fällungen.

Benzoylalanylglykokollsilber,
$C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH_2CO_2Ag$.

Benzoylalanylglykokoll wird in das Ammonsalz, wie angegeben, verwandelt und zu dessen konzentrierter Lösung

unter Umrühren so viel einer ebenfalls konzentrierten Silbernitratlösung gegeben, bis keine Fällung mehr eintritt. Man läßt den Niederschlag während mehrerer Stunden im Dunkeln sich absetzen, filtriert darauf ab, wäscht mit kaltem Wasser aus und kristallisiert aus heißem Wasser um, wobei man nicht zu lange erhitzen darf, da sich das Salz sonst leicht zersetzt. Benzoylalanylglykokollsilber fällt aus heißem Wasser beim Erkalten in feinen Nädelchen aus, die trocken lichtbeständig sind.

0,2754 g gaben nach dem Glühen 0,0824 g Ag.

	Ber. für $C_{12}H_{13}O_4N_2Ag$ (M = 357):		Gefunden:
Ag	108	30,25	29,92 %.

Benzoylalanylglykokollkupfer, $(C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH_2CO_2)_2Cu$.

Die konzentrierte Lösung des Ammonsalzes gab mit Kupfersulfatlösung nach einiger Zeit einen hellblauen Niederschlag. Derselbe wurde abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Das Salz läßt sich nicht aus heißem Wasser umkristallisieren. Beim Kochen damit löst es sich etwas auf; aus dieser Lösung fallen aber weiße Flocken aus.

0,506 g des rohen, bei 110° getrockneten Kupfersalzes gaben nach dem Glühen 0,0718 g CuO.

	Ber. für $C_{24}H_{26}O_8N_4Cu$ (M = 561,6):		Gefunden:
Cu	63,6	11,32	11,34 %.

Benzoylalanylglykokolläthylester, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH_2CO_2C_2H_5$.

In 100 ccm einer ungefähr 3prozentigen alkoholischen Salzsäure werden 30 g Benzoylalanylglykokoll durch Erwärmen auf dem Wasserbade bei 50° in Lösung gebracht. Nach ungefähr 5 Minuten wird die so erhaltene Flüssigkeit in 300 ccm Bikarbonatlösung eingegossen und mit Kochsalz gesättigt. Der als farblose Kristallmasse ausfallende Ester scheidet sich erst nach mehrstündigem Stehen vollständig ab. Derselbe wird abfiltriert und aus heißem Wasser umkristallisiert. Man gewinnt so büschelartig verwachsene Nadeln vom Schmelzpunkt 108°, die in Alkohol leicht, in Äther schwerer löslich sind.

Aus 30 g Benzoylalanylglykokoll wurden 16 g reiner Ester erhalten entsprechend einer Ausbeute von ungefähr 48 %.

0,1952 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,4308 g CO_2 u. 0,1168 g H_2O.
0,1744 g gaben, mit CuO verbrannt, 16,1 ccm N bei 20° u. 740 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{18}O_4N_2$ (M = 278):		Gefunden:
C_{14}	168	60,43	60,19 %
H_{18}	18	6,48	6,71 „
N_2	28	10,07	10,25 „.

Benzoylalanylglykokollhydrazid, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH_2CO.NHNH_2$.

10 g Benzoylalanylglykokollester werden in einem Gemisch von 100 ccm Äther und 25 ccm absolutem Alkohol unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und zu dieser Lösung 4,5 g Hydrazinhydrat unter Umschütteln zugefügt. Nach 12 Stunden hat sich das Hydrazid in feinen, farblosen, wolligen Nadeln abgesetzt. Dieselben werden abgesaugt, mit Äther, der etwas absoluten Alkohol enthält, mehrmals ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt schmilzt bei 161°—162°. Wegen seiner Leichtlöslichkeit in Wasser und Alkohol ließ sich dasselbe nicht gut umkristallisieren. Die Ausbeute betrug 9 g rohes Hydrazid entsprechend ungefähr 95 %.

Zu 0,1 g Benzoylalanylglykokollhydrazid wurden zwei Tropfen konzentrierte Salzsäure gegeben. Das Hydrazid ging hierbei in Lösung. Beim Eindunsten im Vakuumexsikkator hinterblieb eine schmierige Masse, die in Wasser spielend löslich war. Als die wäßrige Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt ward, fiel das rein weiße Benzalprodukt des Hydrazids aus, das nicht die geringste Spur von gelbem Benzaldazin enthielt.

Benzalbenzoylalanylglykokollhydrazid, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH_2CO.NHN:CHC_6H_5$.

1 g Hydrazid wird in 50 ccm Wasser gelöst und tropfenweise mit der berechneten Menge Benzaldehyd unter Schütteln versetzt. Die nach kurzer Zeit sich ausscheidenden Flocken werden abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, in heißem Alkohol gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit warmem Wasser versetzt. Bei dem Erkalten scheidet sich Benzal-

benzoylalanylglykokollhydrazid ab in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 226°. Dieselben sind in heißem Alkohol leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich.

0,1525 g gaben, mit CuO verbrannt, 21,3 ccm N bei 21° u. 759 mm.

	Ber. für $C_{19}H_{20}O_8N_4$ (M = 352):		Gefunden:
N_4	56	15,91	15,88 %.

Acetonbenzoylalanylglykokollhydrazid, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH_2CO.NHN:C(CH_3)_2$.

0,5 g Hydrazid werden mit 20 ccm Aceton zum Sieden erhitzt. Das Hydrazid löst sich rasch; sodann scheiden sich schon in der Wärme Nädelchen aus. Hierauf werden noch 30 ccm Aceton zugegeben und so lange weiter gekocht, bis der weiße Niederschlag vollständig in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten der filtrierten Flüssigkeit entstehen kleine, farblose Nadeln, welche abfiltriert, mit kaltem Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Schmelzp. 177°,

0,1444 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,314 g CO_2 u. 0,0876 g H_2O.
0,1588 g gaben, mit CuO verbrannt, 25,9 ccm N bei 21° und 746 mm.

	Ber. für $C_{15}H_{20}O_3N_4$ (M = 304):		Gefunden:
C_{15}	180	59,21	59,29 %
H_{20}	20	6,58	6,80 „
N_4	56	18,42	18,23 „.

Benzoylalanylglykokollazid, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH_2CO.N_3$.

Benzoylalanylglykokollhydrazid wurde in Wasser gelöst, die berechnete Menge Natriumnitrit zugegeben und die eiskalte Flüssigkeit mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Hierbei entstand kein Niederschlag, ebensowenig als statt verdünnter Essigsäure verdünnte Salzsäure angewandt wurde. Da die Vermutung vorlag, daß die freiwerdende salpetrige Säure allein nicht energisch genug einwirkte, wurde statt Essig- oder Salzsäure 25 prozentige Salpetersäure zu der nitrithaltigen Hydrazidlösung gegeben.

4 g Hydrazid wurden in 50 ccm Wasser gelöst, 4 ccm 25 prozent. Salpetersäure und endlich 1,6 g Natriumnitrit in fester Form unter Umschütteln hinzugefügt. Aus der gekühlten Flüssigkeit fiel nach einigem Stehen das Azid als weiße, flockige

Masse aus. Dieselbe ward nach etwa 10 Minuten abfiltriert, mit kaltem Wasser gut gewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. 4 g Benzoylalanylglykokollhydrazid gaben 1 g Azid entsprechend 24 % der Theorie.

Daß die Salpetersäure bei dieser Reaktion eine Rolle spielt, geht daraus hervor, daß das Filtrat vom Azid auf tropfenweise weitere Zugabe von verdünnter Salpetersäure sich von neuem trübt und darauf eine weitere Menge Azid ausscheidet. Bleibt die Lösung zu lange stehen, so fällt, wie oben beim Benzoylalaninazid angegeben, auch hier eine hoch schmelzende Substanz aus, die nicht weiter untersucht wurde, aber sehr wahrscheinlich das Dihydrazid, $(C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH_2CO.NH)_2$, darstellt.

Benzoylalanylglykokollazid bildet im trockenen Zustande ein kristallinisches Pulver, das bei 84° unter gleichzeitiger Zersetzung schmilzt. Auf dem Spatel erhitzt, verpufft es bei bei einer Temperatur, die wenig über seinem Schmelzpunkt liegt. Es löst sich leicht in verdünnten Alkalien, ohne dabei Fluorescenz zu zeigen. Von absolutem Alkohol wird es leicht, von Äther schwerer aufgenommen; in Wasser ist es unlöslich.

0,103 g gaben, mit CuO verbrannt, 22,9 ccm N bei 23° und 758 mm.

	Ber. für $C_{12}H_{13}O_3N_5$ (M = 275):		Gefunden:
N_5	70	25,45	24,99 %.

Benzoylalanylglycylglykokoll, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH_2CO.NHCH_2COOH$.

0,84 g Glykokoll wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt. Hierauf wurden allmählich unter Schütteln 3 g Benzoylalanylglykokollazid in die alkalisch gehaltene Lösung eingetragen. Nach einigem Stehen ward die eisgekühlte Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure in ganz geringem Überschuß versetzt, wobei sich nach einiger Zeit die neue Säure an der Glaswandung abzusetzen begann. Nach längerem Stehen wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus heißem Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 1,4 g reines Benzoylalanylglycylglykokoll entsprechend ungefähr 42 %.

Benzoylalanylglycylglykokoll bildet farblose Nadeln, die

bei 204°—205° unter Braunfärbung schmelzen. Dieselben sind in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser und Alkohol schwerer löslich. Mit Fehlingscher Lösung gibt die Säure die Biuretreaktion.

0,1501 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2998 g CO_2 u. 0,0782 g H_2O.
0,0908 g gaben, mit CuO verbrannt, 11,3 ccm N bei 24° u. 751 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{17}O_5N_3$ (M = 307):		Gefunden:
C_{14}	168	54,72	54,47 %
H_{17}	17	5,54	5,84 „
N_3	42	13,68	13,78 „.

Dieselbe Säure wurde auch dargestellt durch Schütteln von Benzoylalaninazid mit salzsaurem Glycylglycin in äquimolekularen Mengen nach Schotten-Baumann. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure unter Kühlung mit Eis fiel ein Niederschlag aus, welcher nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser ebenfalls den Schmelzpunkt 204°—205° zeigte.

Benzoylalanylglycylglykokollsilber, $C_6H_5CO.NHCH(CH_3)CO.NHCH_2CO.NHCH_2COOAg$.

Benzoylalanylglycylglykokoll wurde mit wenig Wasser zu einem Brei angerührt und so lange verdünntes Ammoniak zugegeben, bis die Substanz in Lösung gegangen war und letztere neutral reagierte. Hierauf wurde mit konzentrierter Silbernitratlösung versetzt, bis keine weitere Fällung mehr auftrat, und im Dunkeln eine Stunde stehen gelassen. Das Silbersalz wurde abfiltriert, ausgewaschen und aus heißem Wasser schnell umkristallisiert, da es sich beim Kochen damit leicht zersetzt. Benzoylalanylglycylglykokollsilber bildet trocken ein kristallinisches Pulver, das in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwerer löslich ist.

0,3008 g gaben nach dem Glühen 0,0776 g Ag.

	Ber. für $C_{14}H_{16}O_5N_3Ag$ (M = 414):		Gefunden:
Ag	108	26,09	25,80 %.

Experimentell abgeschlossen August 1903.

39. Verkettung von Amidosäuren;

von

Theodor Curtius.

VI. Abhandlung.

Über die Bildung von Asparaginsäureketten mit Hippurazid;

von

Theodor und **Hans Curtius.**

Wir haben im März 1902 begonnen, das Verhalten des Hippurazids gegen eine zweibasische Säure, die Asparaginsäure, die in der Chemie der Proteïnstoffe hervorragendes Interesse beansprucht, zu untersuchen. Die zu erwartende Hippurylasparaginsäure sollte in das Azid übergeführt und letzteres wieder mit Asparaginsäure kondensiert werden. Es handelte sich also darum, durch wiederholte Vereinigung von Asparaginsäureresten mit Hilfe der Azide spalierartig verzweigte Asparaginsäureketten aufzubauen, welche in erster Linie eine vier-, in zweiter eine achtbasische Säure repräsentieren mußten.

Durch Einwirkung von Hippurazid auf Asparaginsäure in alkalischer Lösung erhielten wir die schön kristallisierende, schwer lösliche, zweibasische Hippurylasparaginsäure,

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCOOH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2COOH$$

in fast berechneter Menge. Die Basizität der Säure wurde durch die Bildung des Silber-, Kupfer-, Barium- und Diammoniumsalzes, sowie durch doppelte Esterifizierung sicher gestellt.

Der Methylester entstand sowohl aus dem Silbersalz mit Jodmethyl, wie durch Einwirkung von methylalkoholischer Salzsäure auf die freie Säure, der Äthylester konnte nur nach der letzteren Methode gewonnen werden.

Hippurylasparaginsäurehydrazid,

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCO.NHNH_2$$
$$\quad\quad\quad

Phenylhydrazin leicht nach dem Verfahren von Emil Fischer[1]) als Glyoxalphenylosazon

$$\begin{matrix} CH:NNHC_6H_5 \\ | \\ CH:NNHC_6H_5 \end{matrix}$$

von den bekannten Eigenschaften isoliert werden.

Mit Ammoniak in wäßriger oder in ätherischer Lösung bildet Hippurylasparaginsäureazid das normale Hippurylasparaginsäureamid

$$\begin{matrix} C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCO.NH_2 \\ | \\ CH_2CO.NH_2 \end{matrix}$$

Dagegen war das Verhalten des Azids gegen Anilin und p-Toluidin sehr bemerkenswert. Denn es entstanden auch in der Kälte statt der zu erwartenden Körper von der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCO.R \\ | \\ CH_2CO.R' \end{matrix}$$

wo R $(NHC_6H_5)'$ oder $(NHC_6H_4CH_3)'$ bedeutet, unter Stickstoffwasserstoff- und Stickstoffentwicklung Produkte, denen auf Grund des bekannten Verhaltens der Azide gegen heißes Anilin[2]) die Konstitution

$$\begin{matrix} C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCO.R \\ | \\ CH_2NH.CO.R \end{matrix}$$

zukommen muß. Das zweibasische Azid lagert sich also mit Anilin z. B. nicht vollständig um, wie man nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCO.N_3 \\ \text{Azid} \quad | \\ CH_2CO.N_3 \end{matrix} + 2C_6H_5NH_2 =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHNH.CO.NHC_6H_5 \\ \text{Anilid} \quad | \\ CH_2NH.CO.NHC_6H_5 \end{matrix} + 2N_2$$

erwarten sollte, sondern nur halbseitig. Die eine Azidgruppe wird normal verseift, die andere erleidet Harnstoffumlagerung!

$$\begin{matrix} C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCO.N_3 \\ \text{Azid} \quad | \\ CH_2CO.N_3 \end{matrix} + 2C_6H_5NH_2 =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCO.NHC_6H_5 \\ \text{Anilid} \quad | \\ CH_2NH.CO.NHC_6H_5 \end{matrix} + N_3H + N_2.$$

---

[1]) Ber. 26, I, 96 (1893).

[2]) Dies. Journ. [2] 52, 217 (1895).

Aufschluß über die Konstitution dieses Harnstoffabkömmlings gab auch hier wieder die Hydrolyse. Spaltet man das erhaltene Produkt in der beim Urethan angegebenen Weise mit verdünnten Säuren, so müßte, wenn beide Azidgruppen des Hippurylasparaginsäureazids durch die Einwirkung der Base Umlagerung zum Harnstoff erlitten hätten, durch Hydrolyse des letzteren ebenfalls Amidoacetaldehyd entstehen:

$$\underset{\text{Harnstoff}}{C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHNH.CO.NHC_6H_5} \Big| \underset{}{CH_2NH.CO.NHC_6H_5} + 4H_2O =$$

$$\underset{\text{Hippursäure}}{C_6H_5CO.NHCH_2COOH} + \underset{\text{Amidoacetaldehyd}}{NH_2CH_2CHO} + 2CO_2 + 2C_6H_5NH_2 + 2NH_3$$

Es gelang aber hier nicht, denselben als Glyoxalphenylosazon nachzuweisen.

Die einseitige Verseifung des Azids konnte in doppeltem Sinn verlaufen, je nachdem das Carboxyl der Hauptkette oder der Nebenkette der Hippurylasparaginsäure davon betroffen wurde. Diese beiden Möglichkeiten werden durch folgende Gleichungen zum Ausdruck gebracht:

I. $$\underset{\text{Azid}}{C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCO.N_3} \Big| \underset{}{CH_2CO.N_3} + 2C_6H_5NH_2 =$$

$$\underset{\text{Anilid}}{C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCO.NHC_6H_5} \Big| \underset{}{CH_2NH.CO.NHC_6H_5} + N_3H + N_2$$

II. $$\underset{\text{Azid}}{C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCO.N_3} \Big| \underset{}{CH_2CO.N_3} + 2C_6H_5NH_2 =$$

$$\underset{\text{Anilid}}{C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHNH.CO.NHC_6H_5} \Big| \underset{}{CH_2CO.NHC_6H_5} + N_3H + N_2$$

Im Falle II müßte die Hydrolyse nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Anilid}}{C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHNH.CO.NHC_6H_5} \Big| \underset{}{CH_2CO.NHC_6H_5} + 3H_2O =$$

$$\underset{\text{Hippursäure}}{C_6H_5CO.NHCH_2COOH} + \underset{\beta,\beta\text{-Diamidopropionsäure}}{NH_2CHNH_2} \Big| \underset{}{CH_2COOH} + 2C_6H_5NH_2 + CO_2$$

β,β-Diamidopropionsäure liefern, welche weiter den Halbaldehyd der Malonsäure ergeben würde,

$$\begin{array}{l} NH_2CHNH_2 \\ | \\ CH_2COOH \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH_2COOH \end{array} + 2NH_3$$

β,β-Diamidopropionsäure — Aldehyd-Malonsäure

welch letzterer durch erneute Spaltung in Acetaldehyd und Kohlensäure zerfallen dürfte:

$$\begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH_2COOH \end{array} = \begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH_3 \end{array} + CO_2$$

Aldehyd-Malonsäure — Acetaldehyd

Bei der Hydrolyse des Anilids mußte also Acetaldehyd auftreten, wenn dem Anilid die Formel II zukommt. Derselbe konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

Nimmt man aber an, daß die Umlagerung nur im Sinne des I. Schemas stattgefunden hat, so müßte bei der Hydrolyse nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Anilid}}{\begin{array}{l} C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCO.NHC_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad CH_2NH.CO.NHC_6H_5 \end{array}} + 3H_2O =$$

$$\underset{\text{Hippursäure}}{C_6H_5CO.NHCH_2COOH} + \underset{\begin{array}{c} | \\ CH_2NH_2 \end{array}}{NH_2CHCOOH} + 2C_6H_5NH_2 + CO_2$$

α,β-Diamidopropionsäure

α,β-Diamidopropionsäure entstehen, was immerhin von Interesse war, da auch bei Eiweißspaltungen Diamidosäuren auftreten. Es gelang nun tatsächlich, durch Erhitzen des Anilids mit Salzsäure im Rohr auf 120°—130° α,β-Diamidopropionsäure in reichlichen Mengen zu erhalten. Dieselbe wurde in Gestalt ihres Kondensationsproduktes mit Benzoylchlorid als Dibenzoyldiamidopropionsäure durch Schmelzpunkt und Analyse mit der auf anderem Wege dargestellten Verbindung[1]) identifiziert. Somit war also bewiesen, daß dem Anilid die Formel I

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCO.NHC_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad CH_2NH.CO.NHC_6H_5 \end{array}$$

zukommt.

Von der Hippurylasparaginsäure weiter zur Hippurylasparagylasparaginsäure zu kommen, durch Kondensation des

[1]) Klebs, Zeitschr. f. physiol. Chem. 19, 331 (1894).

Hippurylasparaginsäureazids mit Asparaginsäure in alkalischer Lösung, gelang nicht. Wohl aber tritt, wenn man Hippurylasparaginsäureazid in Asparaginsäureester unmittelbar auflöst, sofort Kondensation zu Hippurylasparagylasparaginsäureester ein.[1]) Diese neue Methode erwies sich dann als eine ganz allgemeine von großer Fruchtbarkeit.

Man verfährt am besten so, daß der freie Amidosäureester mit Äther vermengt, und in diese Lösung das Azid langsam oder schneller je nach der Heftigkeit der Reaktion — Vorsicht wegen der massenhaften Entwicklung von Stickstoffwasserstoff — eingetragen wird. Der Äther siedet fort und muß ersetzt werden. Das Azid löst sich. Die Flüssigkeit erstarrt meist nach kurzer Zeit zu einem Brei, der sich auf Zusatz von genügend Äther beim Durcharbeiten in ein unlösliches, pulveriges Produkt verwandelt. Letzteres kann leicht abgesaugt und durch gründliches Auswaschen mit Äther von etwa überschüssigem Ester befreit werden.

Die Vorteile dieser Methode sind ganz erheblich. Denn einmal ist zu erwarten, daß lange und komplizierte Amidosäureketten dem zerstörenden Einfluß der Kalilauge und Salzsäure bei Anwendung der Schotten-Baumannschen Reaktion nicht Stand halten werden. Ferner wird auch die Veresterung so komplizierter Säuren ohne teilweise Zerstörung des Moleküls immer schwieriger werden. Und endlich sind die Ausbeuten an Ester, wenn man zuerst die Säuren bei der Kondensation erhält und darauf wieder esterifizieren muß, um zu den notwendigen Hydraziden zu gelangen, nach den bisherigen Beobachtungen so schlecht, daß schon hierdurch ein Aufbau von immer längeren Ketten sehr in Frage gestellt wird. Alle diese Mißstände beseitigt die Methode der direkten Vereinigung des Azids mit dem Ester. Die Reaktion verläuft bei ganz niederer Temperatur und man erhält gleich die reinen Kondensationsprodukte in nahezu theoretischer Ausbeute.

Emil Fischer[2]) hat vor einiger Zeit ein ganz analoges Verfahren publiziert, um die von ihm mit Hilfe von Thionyl-

[1]) Ber. 37, II, 1299, Anm. 2 (1904).

[2]) Ber. 36, II, 2095 (1903); Emil Fischer und Erich Otto, Ber. 36, II, 2106 (1903).

chlorid bereiteten Chloride acylierter Amidosäuren mit Amidosäureestern zu kombinieren.

Bei der Einwirkung von Säureaziden auf Amidosäureester entweicht aller Stickstoffwasserstoff, während bei der Einwirkung eines Säurechlorids auf einen Amidoester die Hälfte des letzteren durch die frei werdende Salzsäure der Reaktion entzogen wird. Das im ersteren Fall entstehende Produkt ist in den meisten Fällen vollkommen säurefrei.

Einzig die aus Hippurylasparaginsäureazid und Asparaginsäureester gewonnene Substanz, der Ester der Hippurylasparagylasparaginsäure, enthält auch nach viermaligem Umkristallisieren aus Alkohol eine reichliche, ziemlich konstante Menge Stickstoffwasserstoff, welchen das Produkt erst abgibt, wenn es verseift wird. Und zwar wird Stickstoffwasserstoffsäure abgespalten in ganz geringer Menge bei anhaltendem Kochen mit Wasser, etwas mehr beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, völlig beim Verseifen mit verdünntem Alkali und nachherigem Destillieren mit Schwefelsäure. Beim Kochen mit Alkohol entsteht kein Stickstoffwasserstoff; die Zusammensetzung der Substanz erleidet hierbei keine Veränderung.

Daß der normale Ester der Hippurylasparagylasparaginsäure entsteht, wenn Hippurylasparaginsäureazid sich mit Asparaginsäureester vereinigt, zeigt die Bildung der weiter unten zu beschreibenden Säure. Die Annahme, daß das Kondensationsprodukt noch unverändertes Azid der Hippurylasparaginsäure enthalten habe, hindert die Beobachtung, daß bei wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol, wobei das leicht lösliche Urethan entstehen müßte, kein Stickstoff entweicht.[1])

Aus dem stickstoffwasserstoffhaltigen Hippurylasparagylasparaginsäureester ward durch Verseifung die Hippurylasparagylasparaginsäure dargestellt.

Zu diesem Zweck wurde anfangs das Rohprodukt mit verdünnter, wäßriger Natronlauge erwärmt und die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung destilliert, bis kein Stickstoffwasser-

[1]) Weiteres hierüber siehe Hans Curtius: Über die Einwirkung von Hippurazid auf Asparaginsäure. Inaug.-Dissert. Heidelberg 1903. Druck von Karl Rössler.

stoff mehr überging, ein Prozeß, der jedoch anhaltendes Kochen erforderte. Aus dem genau neutralisierten Kolbeninhalt wurde mit Silbernitratlösung das normale Silbersalz der erwarteten vierbasischen Hippurylasparagylasparaginsäure als farbloser Niederschlag gefällt.

Besser verseift man den rohen Ester mit Barytwasser. Die mit Kohlensäure behandelte, filtrierte Lösung wurde im Exsikkator eingedunstet. Der amorphe, glasige Rückstand gab beim Ansäuern noch viel Stickstoffwasserstoff und mußte also ein Gemisch von Stickstoffbarium und hippurylasparagylasparaginsaurem Barium sein. Um den Stickstoffwasserstoff fortzuschaffen, wurde das in Wasser leicht lösliche Salzgemenge in die entsprechenden Silberverbindungen übergeführt, letztere in Wasser suspendiert und in der Kälte mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem klaren Filtrat vom Schwefelsilber wurden Schwefelwasserstoff und Stickstoffwasserstoff durch Hindurchsaugen eines Luftstroms und schließlich durch Eindunsten im Exsikkator über Kali entfernt. Die Flüssigkeit trocknete im Vakuum vollkommen ein, ohne daß die geringste Ausscheidung eines schwerer löslichen Körpers erfolgte. Der Rückstand bildete eine durchsichtige, harte, sehr spröde, die Gefäßwände überziehende, glasige Substanz, die eingetrocknetem Gummi arabicum ähnlich sah. Diese war, wie durch die Analysen und die Salzbildung erwiesen werden konnte, die gesuchte vierbasische Hippurylasparagylasparaginsäure. An der Luft zog dieselbe begierig Wasser an und zerfloß nach einiger Zeit zu einem klebrigen Harz.

Diese Säure absolut rein darzustellen, gelang nicht. Sie enthielt stets noch Spuren von Bariumsalzen, die bei der Fällung des Silbersalzes aus dem Bariumsalz mit niedergerissen wurden. Es wurde versucht die Säure so zu reinigen, daß sie mit Ammoniak neutralisiert, das so gewonnene Ammoniumsalz in das Silbersalz übergeführt, und aus diesem wieder die freie Säure mit Schwefelwasserstoff abgeschieden wurde. Nun aber enthielt das entstandene Produkt geringe Mengen Ammonsalz. Nicht nur das Silber-, sondern auch das Bleisalz reißen bei ihrer Fällung Barium- oder Ammonsalz mit nieder, und diese Verunreinigungen lassen

sich weder durch Auswaschen noch durch Umkristallisieren entfernen.

Die Hippurylasparagylasparaginsäure ist gegen verseifende Mittel recht beständig. Erst mit konzentrierterem Alkali wird sie teilweise gespalten und zwar in die sehr beständige Hippurylasparaginsäure und Asparaginsäure. Sie ist eine starke Säure, entwickelt aus Soda Kohlensäure, gibt schwache blauviolette Biuret-Reaktion und bildet gut charakterisierte Salze. Das in Wasser mäßig lösliche, lichtempfindliche hippurylasparaginsaure Silber mit 4 Atomen Silber, ferner das schwerer lösliche Blei- und das außerordentlich leicht lösliche Bariumsalz mit je 2 Atomen Metall ließen die Säure scharf als vierbasische erkennen.

Es gelang nicht, aus dem Silber- oder Bleisalz mit Jodäthyl den reinen Hippurylasparagylasparaginsäureester zu gewinnen. Dies wäre besonders interessant gewesen, um den reinen Ester mit dem oben erwähnten stickstoffwasserstoffhaltigen Produkt zu vergleichen.

Dagegen konnten wir das stickstoffwasserstofffreie Hippurylasparagylasparaginsäurehydrazid

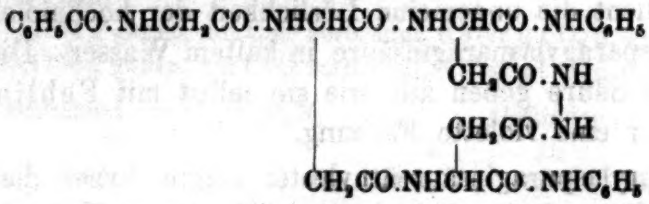
$$\begin{array}{l} C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCO.NHCHCO.NHNH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2CO.NHNH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad CH_2CO.NHCHCO.NHNH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2CO.NHNH_2 \end{array}$$

aus dem rohen stickstoffwasserstoffhaltigen Ester darstellen. Hierzu wurde letzterer direkt mit Hydrazinhydrat versetzt. Das so erhaltene viersäurige Hydrazid wurde durch Kondensation mit 4 Mol. Benzaldehyd in üblicher Weise als Benzalverbindung charakterisiert.

Aus dem Hydrazid entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure ein Azid, welches nicht mehr die normale Zusammensetzung besitzt, sondern das Hydraziazid einer zweibasischen Säure von der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCO.NHCHCO.N_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2CO.NH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2CO.NH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad CH_2CO.NHCHCO.N_3 \end{array}$$

bildet, eine Annahme, die durch zahlreiche Analysen und durch die Darstellung des Anilids



erwiesen wurde. Bei der Hydrolyse dieses Hydrazianilids mit Salzsäure wurden reichliche Mengen Hydrazinsalz abgespalten, das als Benzaldazin isoliert wurde.

Die geringe Menge Hydraziazid, welche bisher zur Verfügung stand, wurde zur erneuten Kondensation mit Asparaginsäureester verwandt. In der Tat entstand in ganz analoger Weise, wie bei der Gewinnung des Hippurylasparagylasparaginsäureesters beschrieben wurde, auch hier wieder ein stickstoffwasserstoffhaltiger Ester. Bei der Bildung desselben war keine Entwicklung von freiem Stickstoffwasserstoff zu beobachten.

Dieses Produkt wurde noch nicht näher untersucht, es wurde nur festgestellt, daß es mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung sofort ein in Alkohol sehr schwer lösliches Hydrazid einer wiederum vierbasischen Säure liefert, welches keinen Stickstoffwasserstoff mehr enthält und durch seine Benzalverbindung charakterisiert werden konnte. Die Untersuchungen hierüber werden im hiesigen Institute fortgesetzt.

So viel scheint sicher zu sein, daß die Gewinnung einer normalen achtbasischen Säure durch Verkettung von Asparaginsäureresten auf obigem Weg nicht zu erreichen ist, indem vorher eine Art innerer Anhydridbildung eintritt durch Hydrazinabspaltung zwischen zwei Hydrazinresten.

Viele unter den im folgenden näher beschriebenen Verbindungen besaßen die auffallende Eigenschaft, sich aus ihren Lösungen ganz ungemein stark gequollen auszuscheiden, in einer Weise, daß selbst sehr verdünnte Lösungen so steif wurden, daß man die Gefäße umdrehen konnte. Dabei erschien die ganze Masse durchscheinend. Sie zeigten mit Ausnahme der Hippurylasparaginsäure und ihres Kupfersalzes unter dem Mikroskop kugelförmige Struktur ohne erkennbare

Kristallformen. Deutliche Polarisation zwischen gekreuzten Nicols konnte kaum beobachtet werden. Besondere Erwähnung verdient die ungemeine Löslichkeit der hochmolekularen Hippurylasparagylasparaginsäure in kaltem Wasser. Die Derivate dieser Säure geben alle wie sie selbst mit Fehlingscher Lösung nur eine violette Färbung.

Hippurylasparaginsäureäthylester zeigte ferner die merkwürdige Eigenschaft, daß das bei der Darstellung aus dem Silbersalz mit Jodäthyl als rötliche Masse erhaltene Produkt, mit etwas Wasser aufgenommen, beim Abkühlen zu einem tief indigoblauen Brei erstarrte. Schon die Wärme der Hand genügte, um die rötliche Farbe wieder herzustelllen, die aber beim Abkühlen sofort wieder in tiefes Blau überging.

Die Reaktion erinnert an die bekannte Blaufärbung der Stärke mit Jod, die gleichfalls in der Wärme, wenn auch erst bei höherer Temperatur, verschwindet.

Experimentelles.

Hippurylasparaginsäure,

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCOOH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_2COOH$$

77 g frisch bereitetes Hippurazid werden in einer Reibschale mit kaltem Wasser innig verrieben und unter kräftigem Schütteln in eine bis zur alkalischen Reaktion mit Natronlauge versetzte wäßrige Lösung von 50 g Asparaginsäure in ca. 300 ccm Wasser nach und nach eingetragen. Sobald sich das Azid in der stets alkalisch gehaltenen Flüssigkeit aufgelöst hat, wird dieselbe unter Kühlung mit einem großen Überschuß von konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich unter lebhafter Entwicklung von Stickstoffwassertoff eine weiße Kristallmasse aus, welche abgesaugt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, aus heißem Wasser einmal umkristallisiert und auf Ton im Exsikkator getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt bis zu 92 %.

I. 0,1858 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3578 g CO_2 u. 0,0797 g H_2O. 0,2588 g gaben, mit CuO verbrannt, 21,2 ccm N bei 20° und 754 mm.
II. 0,1934 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3726 g CO_2 u. 0,0915 g H_2O.
III. 0,1736 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3383 g CO_2 u. 0,0831 g H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_6N_2$ (M = 294):		Gefunden: I.	II.	III.
C_{13}	156	53,06	52,66	52,54	53,14 %
H_{14}	14	4,76	4,81	5,25	5,31 „
N_2	28	9,52	9,29	—	—.

Stark lichtbrechende, derbe Prismen aus heißem Wasser vom Schmelzp. 191°. Unlöslich in Äther, Ligroïn und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Die Säure löst sich in Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung und gibt keine Biuretreaktion.

Hippurylasparaginsaures Silber,

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCOOAg$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2COOAg$$

10 g Hippurylasparaginsäure werden in heißem Wasser gelöst und mit Ammoniak genau neutralisiert. Auf Zusatz der berechneten Menge Silbernitrat entsteht sofort ein voluminöser, weißer Brei, der abgesaugt und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen wird. Nach mehrtägigem Trocknen im Exsikkator über Kali und Schwefelsäure enthielt das Salz noch $1^1/_2$ Moleküle Wasser. Erst nach fünf Wochen hatte es alles Wasser verloren. Am Licht verändert sich hippurylasparaginsaures Silber sehr schnell, ebenso schwärzt es sich beim Kochen mit Wasser. Im Schmelzröhrchen zersetzt es sich erst bei 205° völlig. In Alkohol ist das Salz noch schwerer löslich wie in Wasser. Es bildet mikroskopische Kügelchen.

0,177 g wasserhaltiges Salz gaben, mit CuO verbrannt, 8 ccm N bei 17° und 750 mm.

0,6346 g wasserhaltiges Salz gaben geglüht 0,2576 g Ag.

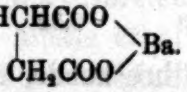
	Ber. für $C_{13}H_{12}O_6N_2Ag_2 + 1^1/_2 H_2O$ (M = 535):		Gefunden:
N_2	28	5,23	5,17 %
Ag_2	216	40,35	40,59 „.

0,5294 g wasserfreies Salz gaben, mit CuO verbrannt, 26,6 ccm N bei 21° und 742 mm.

0,4734 g wasserfreies Salz gaben geglüht 0,2 g Ag.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_6N_2Ag_2$ (M = 508):		Gefunden:
N_2	28	5,51	5,59 %
Ag_2	216	42,30	42,24 „ .

Hippurylasparaginsaures Barium,



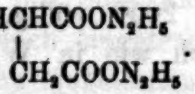
Hippurylasparaginsäure wurde in überschüssigem Barytwasser gelöst, der Überschuß von Baryt durch Kohlensäure entfernt und die Lösung eingetrocknet. Das zurückbleibende spröde, etwas gelbliche Produkt wurde mit heißem Wasser aufgenommen und vorsichtig Alkohol zugegeben, bis sich die Flüssigkeit zu trüben begann. Bem Erkalten schied sich das Bariumsalz als ein in Wasser spielend, in Alkohol und anderen Lösungsmitteln schwer lösliches Pulver aus. Bis 260° erhitzt, zeigte es keine Veränderung.

I. 0,22 g gaben, mit CuO verbrannt, 13,1 ccm N bei 21° und 746 mm.
0,2138 g gaben geglüht 0,095 g $BaCO_3$.

II. 0,1483 g gaben geglüht und mit Schwefelsäure abgeraucht 0,0755 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_6N_2Ba$ (M = 429,4):		Gefunden: I.	II.
N_2	28	6,51	6,65	— %
Ba	137,4	31,99	30,86	31,26 „ .

Hippurylasparaginsaures Diammonium,



Eine Lösung von 5 g Hippurylasparaginsäure in heißem absolutem Alkohol ward mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat versetzt. Nach einiger Zeit entstand ein weißer, flockiger Niederschlag, der mit Alkohol gut ausgewaschen, abgesaugt und getrocknet wurde. Dieses Diammoniumsalz ist in Alkohol selbst in der Wärme schwer, in kaltem Wasser dagegen leicht löslich. Es schmilzt bei 168°—170°.

0,1395 g gaben, mit CuO verbrannt, 29,4 ccm N bei 21° u. 750 mm.

	Ber. für $C_{18}H_{22}O_6N_6$ (M = 358):		Gefunden:
N_6	84	23,46	23,67 %

Hippurylasparaginsaures Kupfer,

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCOO\rangle Cu + 3H_2O.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_2COO\rangle$$

Dieses Salz erhält man in schönen blättrigen, durchsichtigen Aggregaten von tief blauer Farbe, die aber beim Trocknen im Exsikkator undurchsichtig und grün werden, wenn man eine starkverdünnte wäßrige Lösung von hippurylasparaginsaurem Ammoniak mit der berechneten Menge Kupfersulfatlösung versetzt. Das vakuumtrockene, grüne Salz enthält noch 3 Moleküle Kristallwasser. In Wasser ist es schwer löslich, beim Kochen damit zersetzt es sich unter Reduktionserscheinungen.

0,2122 g gaben geglüht 0,0411 g CuO.
0,2291 g gaben, mit CuO verbrannt, 14,6 ccm N bei 21° u. 741 mm.

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_6N_2Cu + 3H_2O$ (M = 409,1):		Gefunden:
N_2	28	6,84	7,07 %
Cu	63,1	15,42	15,45 „

Hippurylasparaginsäureäthylester,

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCOOC_2H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_2COOC_2H_5.$$

I. Darstellung aus der Säure mit alkoholischer Salzsäure.

18 g Hippurylasparaginsäure werden mit 20 ccm 3—4-prozentigem salzsaurem Äthylalkohol bis zur klaren Lösung auf dem Wasserbad erhitzt und diese Lösung sodann in 100 ccm kaltes Wasser gegossen. Der anfangs ölförmig ausgeschiedene Ester erstarrt nach kurzer Zeit. Durch Umkristallisieren aus kochendem Wasser erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit eine weiße Masse. Die abgesaugte, mit Wasser gewaschene Substanz schmilzt bei 92°. Hippurylasparaginsäureäthylester ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, sehr leicht löslich in Alkohol oder Benzol. Ausbeute etwa 70 %.

0,1335 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2858 g CO_2 u. 0,0782 g H_2O.
0,1196 g gaben, mit CuO verbrannt, 8,5 ccm N bei 19° u. 767 mm.

	Ber. für $C_{17}H_{22}O_6N_2$ (M = 350):		Gefunden:
C_{17}	204	58,28	58,39 %
H_{22}	22	6,29	6,50 „
N_2	28	8,00	8,25 „

II. Darstellung aus dem Silbersalz mit Jodäthyl.

Behandelt man hippurylasparaginsaures Silber mit Jodäthyl und Alkohol in der Wärme und filtriert vom Jodsilber ab, so liefert das eingeengte Filtrat nur geringe Mengen eines gelblichen Körpers, aus welchem sich der eben beschriebene Äthylester durch Umkristallisieren nicht gewinnen läßt.

Bei einem Versuch wurde das Silbersalz im Einschmelzrohr mit Äthyljodid bis gegen 100° erhitzt. Der Rohrinhalt bestand aus einem dicken rötlichen Syrup. Letzterer zeigte ein eigentümliches Verhalten, indem seine Lösung in wenig Wasser, nachdem sie vom Jodsilber getrennt war, beim Abkühlen auf etwa 10° zu einer tiefblauen Gallerte erstarrte, deren Farbe schon bei Handwärme schnell unter Verflüssigung wieder verschwand, durch abermaliges Kühlen aber wieder zum Vorschein kam. Die Substanz ist jodhaltig. Kocht man ihre Lösung in Wasser bis zum Verschwinden der auftretenden Joddämpfe, so zeigt sich beim Abkühlen die beschriebene Farbenreaktion nicht mehr. Setzt man von neuem etwas festes Jod zu, so löst sich dasselbe beim Erwärmen mit roter Farbe auf. Beim Erkalten tritt nunmehr wieder Blaufärbung ein. Der Vorgang erinnert in seiner Erscheinungsform und Abhängigkeit von der hier sehr niedrig liegenden Temperatur an die Jodstärke-Reaktion.

III. Darstellung aus Hippurazid und Asparaginsäureäthylester.

Hippurazid wird in die berechnete Menge frisch bereiteten Asparaginsäureesters, der mit der zehnfachen Menge trocknen Äthers verdünnt ist, allmählich eingetragen. Das Azid löst sich auf. Nach kurzer Zeit scheidet sich der neue Ester als weißes Pulver ab, das abgesaugt, mit Äther sorgfältig gewaschen und nach dem Trocknen aus heißem Wasser umkristallisiert wird. Schmelzpunkt wie oben 92°.

0,1317 g gaben, mit CuO verbrannt, 9,6 ccm N bei 22° und 756 mm.

	Ber. für $C_{17}H_{22}O_6N_2$ (M = 350):		Gefunden:
N_2	28	8,00	8,21 %.

Hippurylasparaginsäuremethylester,

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCOOCH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad CH_2COOCH_3$$

I. Darstellung aus der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure.

30 g Hippurylasparaginsäure werden mit 50 ccm 4 prozentigem salzsaurem Methylalkohol bis zur Lösung am Rückflußkühler gekocht. Die klare Lösung wird in 100 ccm Wasser gegossen, wobei sich der Ester sofort als gequollene, weiße Masse ausscheidet, die sich außerordentlich schwer filtrieren läßt. Zur Reinigung wird das so gut wie möglich abgesaugte Rohprodukt aus kochendem Wasser umkristallisiert und im Exsikkator getrocknet. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Schmelzp. 136° — 137°. Ausbeute etwa 65 %.

0,1608 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3289 g CO_2 und 0,0839 g H_2O.
0,2945 g gaben, mit CuO verbrannt, 22,4 ccm N bei 18° und 759 mm.

	Ber. für $C_{15}H_{18}O_6N_2$ (M = 322):		Gefunden:
C_{15}	180	55,90	55,78 %
H_{18}	18	5,59	5,79 „
N_2	28	8,69	8,77 „.

II. Darstellung aus dem Silbersalz mit Jodmethyl.

50 g hippurylasparaginsaures Silber wurden mit 100 ccm absolutem Alkohol und einem Überschuß von Jodmethyl eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt und heiß filtriert. Nach mehrstündigem Stehen hatten sich 14 g Methylester ausgeschieden, die abfiltriert und aus Alkohol und Benzol umkristallisiert wurden. Schmelzp. 136°.

I. 0,1036 g gaben, mit CuO verbrannt, 8 ccm N bei 17° und 754 mm.

II. 0,2288 g gaben, mit CuO verbrannt, 17,9 ccm N bei 19° und 753 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{18}O_6N_2$ (M = 322):		Gefunden: I.	II.
N_2	28	8,69	8,88	8,91 %.

Hippurylasparaginsäurehydrazid,

$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCO.NHNH_2$
$\quad\quad\quad

0,1828 g wasserhaltige Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,3053 g CO_2 und 0,1008 g H_2O.

0,2009 g wasserhaltige Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 42,6 ccm N bei 19° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4N_6 + H_2O$ (M = 340):		Gefunden:
C_{18}	156	45,88	45,67 %
H_{20}	20	5,89	6,14 „
N_6	84	24,70	24,25 „.

Benzalhippurylasparaginsäurehydrazid,

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCO.NHN:CHC_6H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad CH_2CO.NHN:CHC_6H_5$$

Eine wäßrige Lösung des Hydrazids wird mit der berechneten Menge Benzaldehyd geschüttelt, das ausgeschiedene, weiße, schaumige Produkt abfiltriert und mit Wasser, Alkohol und Äther gut ausgewaschen. Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol und Äther schwer löslich. Schmelzp. 204°.

I. 0,1277 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3027 g CO_2 u. 0,0655 g H_2O.
0,1985 g gaben, mit CuO verbrannt, 29,6 ccm N bei 18° und 752 mm.

II. 0,4602 g gaben, mit CuO verbrannt, 68,6 ccm N bei 20° und 752 mm.

	Berechnet für $C_{27}H_{26}O_4N_6$ (M = 498):		Gefunden: I.	II.
C_{27}	324	65,06	64,64	— %
H_{26}	26	5,22	5,69	— „
N_6	84	16,87	17,04	16,87 „.

o-Oxybenzalhippurylasparaginsäurehydrazid,

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCO.NHN:CHC_6H_4(OH)$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad CH_2CO.NHN:CHC_6H_4(OH)$$

Hippurylasparaginsäurehydrazid wird in der 25 fachen Menge Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst und mit Salicylaldehyd geschüttelt. Der entstehende, voluminöse, schwach rötlich gefärbte Niederschlag wird mit Wasser und Alkohol gut ausgewaschen. Schmelzpunkt 209°. In Wasser und Alkohol schwer löslich, in Äther, Ligroïn und Benzol unlöslich.

0,1938 g gaben, mit CuO verbrannt, 27,0 ccm N bei 22° u. 749 mm.

	Ber. für $C_{27}H_{26}O_6N_6$ (M = 530):		Gefunden:
N_6	84	15,85	15,55 %.

Acetonhippurylasparaginsäurehydrazid,

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCO.NHN:C(CH_3)_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2CO.NHN:C(CH_3)_2$$

Hippurylasparaginsäurehydrazid wird mit überschüssigem Aceton 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das Hydrazid reagiert, ohne sich dabei zu lösen. Die abgesaugte Masse wird aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 183° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwerer in kaltem. Unlöslich in Äther, Ligroïn und Benzol.

0,144 g gaben, mit CuO verbrannt, 27,2 ccm N bei 20° u. 749 mm.

	Ber. für $C_{19}H_{26}O_4N_6$ (M = 402):		Gefunden:
N_6	84	20,89	21,28 %.

Salzsaures Hippurylasparaginsäurehydrazid,

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCO.NHNH_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\quad , 2HCl.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2CO.NHNH_2$$

Das Hydrazid wird in einer Reibschale mit kalter konzentrierter Salzsäure verrieben. Es löst sich unter Erwärmen, die Flüssigkeit erstarrt dann aber schnell zu einem weißen Brei, der im Exsikkator über Kali und Schwefelsäure bis zur Entfernung aller anhaftenden Salzsäure getrocknet wird. Das salzsaure Hydrazid zersetzt sich bei 125° und ist leicht löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

0,1737 g gaben, mit CuO verbrannt, 32,2 ccm N bei 20° und 752 mm.

0,129 g gaben nach Carius 0,0875 g AgCl.

	Ber. für $C_{13}H_{20}O_4N_6Cl_2$ (M = 395):		Gefunden:
N_6	84	21,27	20,98 %
Cl_2	71	17,93	17,13 „.

Benzoylhippurylasparaginsäurehydrazid,

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCO.NHNH.COC_6H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2CO.NHNH.COC_6H_5$$

Hippurylasparaginsäurehydrazid wird in schwach alkalischer, wäßriger Lösung mit der berechneten Menge Benzoylchlorid geschüttelt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein weißes, flockiges Produkt aus. In überschüssigem Alkali leicht löslich. In heißem

Wasser und Alkohol schwer löslich, in Äther und Benzol unlöslich. Schmelzp. 228°.

0,1461 g gaben, mit CuO verbrannt, 20,8 ccm N bei 20° u. 752 mm.

	Ber. für $C_{21}H_{26}O_6N_6$ (M = 530):		Gefunden:
N_6	84	15,85	16,11 %

Hippurylasparaginsäureazid,

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCO.N_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2CO.N_3$$

Die Darstellung dieses Azids gelingt nicht nach der für das Hippurazid[1]) angegebenen Methode: Einwirkung von Nitrit auf die essigsaure Lösung des Hydrazids, wohl aber nach folgendem Verfahren:

9,6 g Hippurylasparaginsäurehydrazid werden in 60 ccm $^1/_1$-Normal-Salzsäure und 150 ccm Wasser gelöst und unter starker Abkühlung eine konzentrierte wäßrige Lösung von 4,5 g Natriumnitrit auf einmal hinzugefügt. Sofort beginnt unter stürmischer Gasentwicklung und starker Erwärmung die flockige Ausscheidung des Azids. Man läßt dieselbe sich ruhig vollziehen; schüttelt man nämlich nach dem Zusatz des Nitrits, so tritt völliges Verschmieren und Zusammenklumpen ein. Nach einer Viertelstunde wird abfiltriert und gut mit Eiswasser ausgewaschen. Die Ausbeute beträgt etwa 50 %.

Hippurylasparaginsäureazid schmilzt bei ungefähr 76°. Bei höherem Erhitzen verpufft es ohne Knall, wie Hippurazid. Es zersetzt sich schnell während des Trocknens und verpufft schon nach wenigen Tagen nicht mehr. In Alkali löst es sich mit gelbroter Farbe ohne vorübergehende Fluorescenz. Es löst sich leicht in kaltem Alkohol, schwer in Äther. In kaltem Wasser ist es unlöslich. Die Stickstoffbestimmungen gaben keine genauen, aber doch genügende Werte für den Beweis, daß das doppelte normale Azid der Säure vorlag.

I. 0,0709 g gaben, mit CuO verbrannt, 19 ccm N bei 18° und 759 mm.

II. 0,0615 g gaben, mit CuO verbrannt, 16,2 ccm N bei 19° und 760 mm.

III. 0,1208 g gaben, mit CuO verbrannt, 31,4 ccm N bei 18° und 758 mm.

IV. 0,031 g gaben, mit CuO verbrannt, 8 ccm N bei 18° u. 758 mm.

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 252 (1895).

V. 0,0471 g gaben, mit CuO verbrannt, 13,1 ccm N bei 22° und 741 mm.

VI. 0,1186 g gaben, mit CuO verbrannt, 32,2 ccm N bei 20° und 742 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_4N_8$ (M = 344):

N_8	112	32,56 %.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
N	30,92	30,29	29,94	29,73	30,67	30,29 % N.

Hippurylasparaginsäureazid und Äthylalkohol,

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHNH.COOC_2H_5$$
$$\quad\quad\quad

lysen gaben aber keine stimmende Zahlen für einen zu erwartenden Harnstoff.

Hippurylasparaginsäureamid,

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCO.NH_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2CO.NH_2$$

Darstellung I. Frisch bereitetes, trocknes Hippurylasparaginsäureazid wird in Äther suspendiert und Ammoniak eingeleitet, nach eintägigem Stehen der Niederschlag abgesaugt und mit Äther ausgewaschen. Beim Trocknen im Vakuum verflüchtigt sich das bei der Reaktion gebildete Stickstoffammonium. Der Rückstand wird aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert.

I. 0,1994 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3902 g CO_2 u. 0,102 g H_2O. 0,126 g gaben, mit CuO verbrannt, 21 ccm N bei 16° und 746 mm.

II. 0,1444 g gaben, mit CuO verbrannt, 24,2 ccm N bei 19° und 745 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4N_4$ (M = 292):		Gefunden: I.	II.
C_{13}	156	53,42	53,36	— %
H_{16}	16	5,47	5,73	— „
N_4	56	19,17	19,06	18,88 „.

Darstellung II. Frisch dargestelltes, noch feuchtes Hippurylasparaginsäureazid wird in konzentriertes wäßriges Ammoniak eingetragen, wobei man mit Vorsicht arbeiten muß, da durch die Heftigkeit der Reaktion das Azid leicht verpufft. Nach mehrtägigem Stehen wird das entstandene Produkt abgesaugt, im Exsikkator getrocknet und in alkoholischer Lösung mit Tierkohle entfärbt.

0,125 g gaben, mit CuO verbrannt, 20,8 ccm N bei 20° u. 759 mm.

	Ber. für $C_{13}H_{16}O_4N_4$ (M = 292):		Gefunden:
N_4	56	19,17	19,01 %.

Das Produkt zeigte in beiden Fällen die gleichen Eigenschaften. Es schmolz bei 223° unter Gelbfärbung und völliger Zersetzung und bildete weiße, perlmutterglänzende Blättchen, die in kaltem Wasser und in heißem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwerer löslich waren.

Hippurylasparaginsäureazid und Anilin,

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCO.NHC_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

punkt 121° als Benzoësäure erwiesen. Der Röhreninhalt wurde im Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Wasser unter Zusatz von Natronlauge aufgenommen und das Anilin mit Wasserdampf abgeblasen. Die stark alkalische, heiße Flüssigkeit wurde darauf mit Benzoylchlorid geschüttelt und nach dem Erkalten mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Der so entstehende weiße Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das aus Benzoësäure, Hippursäure und eventuell Dibenzoyldiamidopropionsäure bestehende Produkt wurde mit Petroläther im Soxlethschen Apparat extrahiert. Aus dem in Petroläther unlöslichen Rückstand wurde die Hippursäure durch zweimaliges Auskochen mit Wasser völlig entfernt. Es hinterblieb endlich eine schwach gelbgefärbte Säure, welche in Alkohol gelöst und zur Reinigung mit Tierkohle gekocht wurde. Aus dem alkoholischen Filtrat wurde die Substanz durch Zusatz von Wasser flockig weiß gefällt. Sie wurde durch ihren Schmelzp. 195° und durch eine Stickstoffbestimmung als die erwartete Dibenzoyldiamidopropionsäure[1])

$$\begin{array}{l} CH_2NH.COC_6H_5 \\ | \\ CHNH.COC_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array}$$

charakterisiert.

0,2032 g gaben, mit CuO verbrannt, 16,4 ccm N bei 18° u. 744 mm.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_4N_2$ (M = 312):		Gefunden:
N_2	28	8,99	9,12 %.

Hippurylasparaginsäureazid und p-Toluidin,

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCO.NHC_6H_4(CH_3) \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad CH_2NH.CO.NHC_6H_4(CH_3) \end{array}$$

Hippurylasparaginsäureazid wurde in einem Überschuß von p-Toluidin und Äther gelöst. Nach mehreren Stunden hatte sich ein etwas bräunliches Produkt ausgeschieden, das abfiltriert und mit Äther gut ausgewaschen wurde. Der trockene Niederschlag wurde aus kochendem Alkohol umkristallisiert. In Wasser, Alkohol, Äther und Benzol ist die Verbindung schwer löslich. Schmelzp. 216°.

---

[1]) Klebs, Zeitschr. f. physiol. Chem. 19, 331 (1894).

I. 0,0971 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2332 g CO_2 u. 0,0586 g H_2O.
0,1074 g gaben, mit CuO verbrannt, 14,6 ccm N bei 19° und 748 mm.

II. 0,1077 g gaben, mit CuO verbrannt, 14,4 ccm N bei 18° und 755 mm.

	Berechnet für $C_{27}H_{29}O_4N_5$ (M = 487):		Gefunden: I.	II.
C_{27}	324	66,53	65,48	— %
H_{29}	29	5,95	6,75	— „
N_5	70	14,40	15,32	15,37 „.

Hippurylasparagylasparaginsäureester,

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCHCO.NHCHCOOC_2H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_2COOC_2H_5$$
$$+ N_3H?.$$
$$CH_2CO.NHCHCOOC_2H_5$$
$$\qquad\qquad\quad CH_2COOC_2H_5$$

8 g Asparaginsäureester werden in einer Reibschale mit 20 ccm Äther vermischt und unter gutem Rühren 7 g völlig trocknes Hippurylasparaginsäureazid ziemlich schnell eingetragen. Die Masse erwärmt sich, der verdampfende Äther muß rechtzeitig ersetzt werden. Anfangs entsteht eine klare, zähe Flüssigkeit, welche jedoch schnell ganz fest wird und durch inniges Verreiben mit frischem Äther zu einem feinen, lockeren, weißen Pulver zerfällt. Der bei analoger Kondensation anderer Azide in Strömen entweichende Stickstoffwasserstoff kann hier kaum wahrgenommen werden. Das Produkt wird abfiltriert und, falls es noch klebrig ist, noch einmal mit frischem Äther verrieben. Die Ausbeute beträgt etwa 90 %.

Hippurylasparagylasparaginsäureester löst sich leicht in heißem Alkohol und Wasser und kann aus beiden, sowie aus Benzol und Chloroform umkristallisiert werden. In Wasser ist er in der Kälte schwerer löslich als in Alkohol und fällt daher auf Zusatz von kaltem Wasser zu seiner alkoholischen Lösung sofort aus.

I. 0,1861 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3664 g CO_2 und 0,0992 g H_2O.

0,1213 g gaben, mit CuO verbrannt, 13,3 ccm N bei 18° und 770 mm. } Rohprodukt.

II. 0,1244 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2484 g CO_2 und 0,0732 g H_2O. 0,0814 g gaben, mit CuO verbrannt, 8,4 ccm N bei 19° und 770 mm.	Aus Wasser umkristallisiert.
III. 0,087 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,1727 g CO_2 und 0,054 g H_2O. 0,1082 g gaben, mit CuO verbrannt, 10,2 ccm N bei 15° und 760 mm.	Aus Wasser umkristallisiert.
IV. 0,2231 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,4374 g CO_2 und 0,124 g H_2O. 0,2229 g gaben, mit CuO verbrannt, 23,6 ccm N bei 18° und 745 mm.	Aus Alkohol umkristallisiert.
V. 0,2862 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,5582 g CO_2 und 0,1617 g H_2O. 0,152 g gaben, mit CuO verbrannt, 16,7 ccm N bei 22° und 758 mm.	Aus Alkohol umkristallisiert.
VI. 0,2968 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,5808 g CO_2 und 0,1685 g H_2O. 0,2745 g gaben, mit CuO verbrannt, 30 ccm N bei 18° und 746 mm.	Aus Alkohol durch Zusatz von Wasser gefällt.

Berechnet für Hippurylasparagylasparaginsäureester + 1 Mol. Stickstoffwasserstoff $C_{29}H_{41}O_{12}N_7$ (M = 679):

C_{29}	348	51,25 %
H_{41}	41	6,03 „
N_7	98	14,42 „.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	53,69	54,45	54,13	53,47	53,19	53,37 %
H	5,92	6,53	6,89	6,17	6,07	6,38 „
N	12,84	12,02	11,03	11,98	12,41	12,38 „.

Bei mehrmaligem Umkristallisieren aus heißem Alkohol verlor die Verbindung keinen Stickstoffwasserstoff. Verseift man dagegen die Substanz mit Natronlauge, so spaltet sie ihren gesamten Stickstoffwasserstoff ab und zwar etwa 5 bis 6 %. Zu diesem Zwecke wurde der Ester in einem Kolben mit $^1/_1$-Normal-Natronlauge im Überschuß bis zur völligen Lösung erwärmt, hierauf ein absteigender Kühler angeschlossen und durch einen Tropftrichter verdünnte Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaktion zufließen gelassen. Durch Kochen der Flüssigkeit wurde aller Stickstoffwasserstoff in eine Volhardsche Vorlage, die mit überschüssiger $^1/_{10}$-Normal-Natron-

lauge beschickt war, übergetrieben und der Inhalt der Vorlage mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure zurücktritriert.[1])

I. 0,7482 g, einmal aus Alkohol umkristallisiert, neutralisierten 8,1 ccm $^1/_{10}$-Normal NaOH, entsprechend 0,039 g oder 5,21 % N_3H.

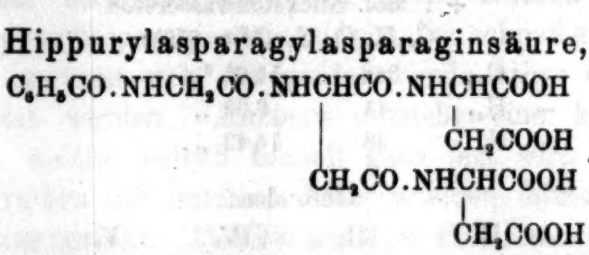
II. 0,987 g, viermal aus Alkohol umkristallisiert, neutralisierten 14,1 ccm $^1/_{10}$-Normal NaOH, entsprechend 0,0538 g oder 5,45 % N_3H.

Auf Hippurylasparagylasparaginsäureester + 1 Mol. Stickstoffwasserstoff berechnen sich dagegen 6,33 % N_3H.

Die verschiedensten Proben dieses stickstoffwasserstoffhaltigen Esters gaben bei den Verbrennungen zwar unter sich nahe übereinstimmende Werte, aber keine Zahlen, welche genau auf die Formel des Hippurylasparagylasparaginsäureesters + 1 Molekül Stickstoffwasserstoff gepaßt hätten. Auch die Menge des bei obiger Verseifung gefundenen Stickstoffwasserstoffs entspricht nicht dieser Annahme.

Die Lösung des Esters in Wasser gibt die Biuretreaktion. Läßt man die heiße alkoholische Lösung erkalten, so errstarrt sie vollständig. Der Schmelzpunkt der Substanz lag fast bei jeder Darstellung verschieden, aber immer unter 150°.

Hippurylasparagylasparaginsäure,



6 g des Kondensationsproduktes von Hippurylasparaginsäureazid mit Asparaginsäureester wurden mit der gleichen Menge kristallisierten Barythydrats und 150 ccm Wasser kurze Zeit erhitzt und darauf Kohlensäure eingeleitet. Die filtrierte, klare Lösung wurde auf dem Wasserbade eingeengt und im Exsikkator völlig verdunstet. Der trockene, sehr spröde Rückstand enthielt stickstoffwasserstoffsaures Barium.

0,6679 g des vakuumtrockenen Rückstands neutralisierten bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure 5,2 ccm vorgelegte $^1/_{10}$-Normal-NaOH, entsprechend 0,0224 g oder 3,35 % N_3H.

Zur Entfernung des Stickstoffwasserstoffs wurde das Gemisch der erhaltenen Bariumsalze in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber versetzt. Es entstand ein dicker, weißer

[1]) Vergl. Curtius u. Rissom, dies. Journ. [2] 58, 269 (1898).

Niederschlag, der abfiltriert und getrocknet wurde. Beim Erhitzen auf dem Spatel explodierte eine Probe unter heftigem Knall, ein Beweis für das Vorhandensein von Stickstoffsilber. Der gesamte Silberniederschlag wurde in Wasser suspendiert und in der Kälte Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die schwarz gewordene Masse wurde abfiltriert und durch das klare Filtrat, das heftig nach Stickstoffwasserstoff roch, einige Zeit zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs ein Luftstrom durchgesaugt. Die Lösung wurde im Exsikkator eingetrocknet, wobei ein durchsichtiger, die Gefäßwände überziehender, stark saurer, hygroskopischer Lack zurückblieb. Die so erhaltene Säure durch Umkristallisieren aus Wasser oder Alkohol zu reinigen, gelang wegen ihrer großen Löslichkeit in diesen Mitteln nicht. Sie enthielt stets noch kleine Mengen von Bariumsalzen.

0,0924 g gaben, mit CuO verbrannt, 8,4 ccm N bei 24° u. 757 mm.

	Ber. für $C_{21}H_{24}O_{12}N_4$ (M = 524):		Gefunden:
N_4	56	10,68	10,14 %.

In dem zur Verbrennung benutzten Porzellanschiffchen ließen sich Spuren von Bariumkarbonat nachweisen.

Zur weiteren Reinigung wurde die Säure in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisiert, aus dem Ammonsalz das Bleisalz gefällt und aus diesem durch Schwefelwasserstoff, wie vorher beim Silbersalz beschrieben, die freie Säure wiedergewonnen. Die im Vakuum eingetrocknete Lösung enthielt nun zwar kein Bariumsalz mehr, an Stelle desselben aber mitgerissenes Ammonsalz; denn sie entwickelte mit Natronlauge schon in der Kälte Ammoniak. Die Analysen ergaben dementsprechend jetzt einen höheren Stickstoffgehalt und zu wenig Kohlenstoff. Im Verbrennungsschiffchen befand sich kein Rückstand.

0,2891 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,4763 g CO_2 u. 0,122 g H_2O.
0,2782 g gaben, mit CuO verbrannt, 29,2 ccm N bei 22° u. 746 mm.

	Ber. für $C_{21}H_{24}O_{12}N_4$ (M = 524):		Gefunden:
C_{21}	252	48,09	44,93 %
H_{24}	24	4,58	4,68 „
N_4	56	10,68	11,67 „.

Wurde das Kondensationsprodukt von Hippurylasparaginsäureazid und Asparaginsäureester mit der doppelten Menge Barythydrat längere Zeit gekocht, und dann auf

die eben beschriebene Weise die freie Säure dargestellt, so fand sich, daß letztere nunmehr, wenn auch nur zum geringeren Teil, zersetzt war und zwar in Hippurylasparaginsäure und Asparaginsäure. Denn beim Eintrocknen der Lösung schied sich vor dem völligen Verdunsten eine schwerer lösliche, in feinen Nadeln kristallisierende Substanz aus. Diese konnte durch wenig Eiswasser von der in Wasser spielend löslichen Hippurylasparagylasparaginsäure getrennt werden und erwies sich als reine Hippurylasparaginsäure vom Schmelzpunkt 191°.

0,1263 g gaben, mit CuO verbrannt, 10,7 ccm N bei 20° u. 747 mm.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_6N_2$ (M = 294):		Gefunden:
N_2	28	9,50	9,50 %.

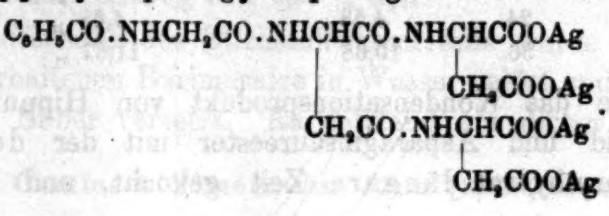
Daß der aus dem Filtrat erhaltene leimartige Körper unzerstörte Hippurylasparagylasparaginsäure war, wurde durch Überführung in das Bariumsalz nachgewiesen.

0,3317 g gaben, mit CuO verbrannt, 20,8 ccm N bei 20° u. 758 mm.
0,2952 g gaben geglüht 0,1497 g $BaCO_3$.

	Ber. für $C_{21}H_{30}O_{12}N_4Ba_2$ (M = 792,8):		Gefunden:
N_4	56	7,06	7,15 %
Ba_2	272,8	34,40	35,19 „.

Hippurylasparagylasparaginsäure bildet farblose, durchscheinende, glänzende Stückchen, welche zwischen gekreuzten Nikols keine Polarisation zeigen. Dieselben sind hygroskopisch und lösen sich schon in Spuren von Wasser zu einem klebrigen Syrup. Auch in kaltem Alkohol ist die Säure leicht löslich, in Äther oder andern indifferenten Mitteln unlöslich. Im Schmelzröhrchen wird sie unter 80° gelb und schmilzt gegen 100° unter Zersetzung. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt die Verbindung zunächst und verbrennt dann außerordentlich leicht. Die wäßrige Lösung der Säure reagiert stark sauer und treibt aus Soda Kohlensäure aus.

Hippurylasparagylasparaginsaures Silber,



I. Verseifung des Esters mit Natronlauge.

Der rohe Ester wird am Rückflußkühler mit verdünnter Natronlauge so lange gekocht, bis klare Lösung eintritt, und nach dem Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure der gebildete Stickstoffwasserstoff abdestilliert. Die schwefelsaure Lösung wird filtriert, mit Natronlauge genau neutralisiert und mit Silbernitratlösung versetzt. Der entstehende voluminöse, weiße, in Wasser erheblich lösliche Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und Alkohol sorgfältig ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet. Das Salz löst sich in Salpetersäure und Ammoniak. Es war frei von Silbersulfat und zersetzte sich vollkommen gegen 173°.

0,192 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,191 g CO_2 u. 0,0492 g H_2O.
0,132 g gaben, mit CuO verbrannt, 7,8 ccm N bei 16° u. 752 mm.
0,3159 g gaben geglüht 0,1438 g Ag.

	Ber. für $C_{21}H_{20}O_{12}N_4Ag_4$ (M = 951,6):		Gefunden:
C_{21}	252	26,49	27,13 %
H_{20}	20	2,10	2,85 „
N_4	56	5,88	6,82 „
Ag_4	431,6	45,35	45,53 „.

Die Analyse zeigt, daß das so erhaltene Salz nicht sehr rein war.

II. Verseifung des Esters mit Barytwasser.

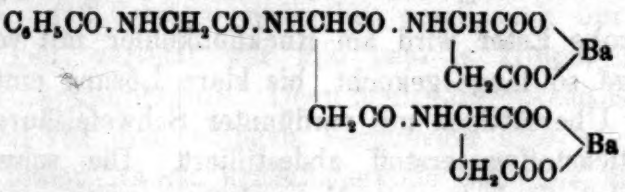
Die freie Säure wird aus dem rohen Ester, wie früher angegeben, dargestellt, mit Ammoniak wieder neutralisiert und aus der Lösung des Ammonsalzes nunmehr das reine Silbersalz mit Silbernitratlösung gefällt.

I. 0,1573 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,1526 g CO_2 u. 0,0391 g H_2O.
0,2683 g gaben, mit CuO verbrannt, 14,2 ccm N bei 18° u. 761 mm.
0,2416 g gaben geglüht 0,111 g Ag.

II. 0,0981 g gaben, mit CuO verbrannt, 5,2 ccm N bei 16° u. 755 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{20}N_4O_{12}Ag_4$ (M = 951,6)		Gefunden: I.	II.
C_{21}	252	26,49	26,46	— %
H_{20}	20	2,10	2,74	— „
N_4	56	5,88	6,12	6,14 „
Ag_4	431,6	45,35	45,94	— „.

Hippurylasparagylasparaginsaures Barium,

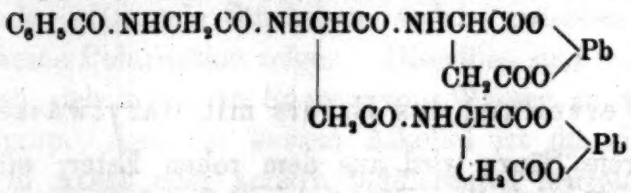


Das Kondensationsprodukt von Hippurylasparaginsäureazid und Asparaginsäureester wird in die reine Säure, und diese in wäßriger Lösung durch Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Barythydrat unter Einleiten von Kohlensäure in der Wärme in das Bariumsalz verwandelt. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und anderen Lösungsmitteln. Es scheidet sich eigentümlich gequollen ab und zeigt trocken beim Erhitzen bis 260° keine Veränderung. Für die Analyse wurde es in Wasser gelöst und durch Zusatz von Alkohol wieder ausgeschieden.

0,2348 g gaben, mit CuO verbrannt, 16 ccm N bei 20° u. 751 mm.
0,1591 g gaben geglüht 0,0802 g $BaCO_3$.

	Ber. für $C_{21}H_{20}O_{12}N_4Ba_2$ (M = 792,8):		Gefunden:
N_4	56	7,06	7,62 %
Ba_2	272,8	34,40	35,07 „.

Hippurylasparagylasparaginsaures Blei,

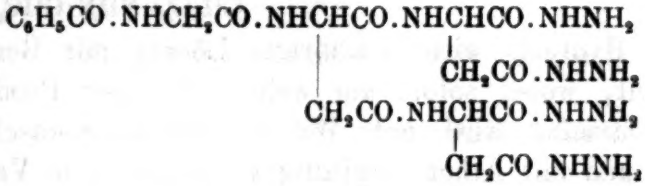


Zu seiner Darstellung wurde das Kondensationsprodukt von Hippurylasparaginsäureazid und Asparaginsäureester wie beschrieben über das Barium- und Silbersalz in die Säure übergeführt. Diese wurde wiederum in das Bariumsalz verwandelt, letzteres in ziemlich viel Wasser gelöst und in der Kälte mit Bleinitrat versetzt. Sofort schied sich ein in Wasser schwer lösliches, weißes Salz aus, das abfiltriert und zur Entfernung mit niedergerissener Bariumsalze sehr gut mit Wasser ausgewaschen wurde. Hippurylasparagylasparaginsaures Blei bildet ein weißes, in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter lösliches Pulver. In Alkohol ist es sehr schwer löslich. Das Salz enthielt immer noch Spuren von Bariumsalz.

0,1165 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,1116 g CO_2 u. 0,0284 g H_2O.
0,0942 g gaben, mit CuO verbrannt, 5,8 ccm N bei 18° u. 754 mm.
0,1634 g gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0,101 g $PbSO_4$.

	Ber. für $C_{21}H_{30}O_{13}N_4Pb_2$ (M = 933,8):		Gefunden:
C_{21}	252	26,98	26,12 %
H_{30}	20	2,14	2,71 „
N_4	56	5,97	7,16 „
Pb_2	413,8	44,31	42,25 „.

Hippurylasparagylasparaginsäurehydrazid,



16 g des stickstoffwasserstoffhaltigen Kondensationsprodukts von Hippurylasparaginsäureazid und Asparaginsäureester werden in 200 ccm heißem absolutem Alkohol gelöst, filtriert, und in die warme Lösung Hydrazinhydrat gegeben. Nach einigen Stunden erstarrt die ganze Masse zu einem fast festen, durchscheinenden Produkt. Letzteres wird zur Reinigung in Wasser gelöst und durch Zusatz von Alkohol wieder gefällt. Nach dem Absaugen und Trocknen im Exsikkator bildet das Hydrazid ein weißes Pulver vom Schmelzp. 176° unter Gelbfärbung und Zersetzung nach vorangegangenem Sintern. Ausbeute: 13 g.

0,154 g vakuumtrockne Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,2428 g CO_2 und 0,0872 g H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{32}O_8N_{12}$ (M = 580):		Gefunden:
C_{21}	252	43,45	42,99 %
H_{32}	32	5,52	6,29 „

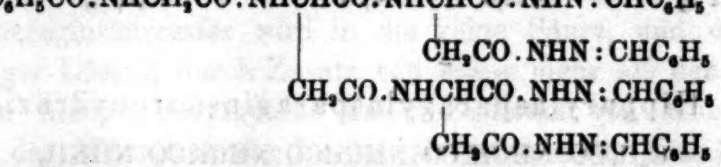
Durch mehrstündiges Trocknen bei 100° verlor das Hydrazid kaum an Gewicht; die getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1376 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2183 g CO_2 u. 0,0808 g H_2O.
0,1802 g gaben, mit CuO verbrannt, 45,3 ccm N bei 20° u. 760 mm.

	Ber. für $C_{21}H_{32}O_8N_{12}$ (M = 580):		Gefunden:
C_{21}	252	43,45	43,29 %
H_{32}	32	5,52	6,52 „
N_{12}	168	28,94	28,76 „.

Hippurylasparagylasparaginsäurehydrazid ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in kaltem Wasser. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte und Fehlingsche Lösung bei gelindem Erwärmen.

Benzalhippurylasparagylasparaginsäurehydrazid,



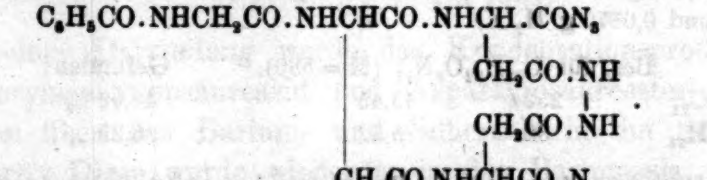
Das Hydrazid wird in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt, wobei sofort ein weißes flockiges Produkt entsteht. Dasselbe wird mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und mit Äther sorgfältig verrieben. Die Verbindung ist in Alkohol und Äther sehr schwer löslich. Beim Erhitzen beginnt sie bei 150° zu sintern und schmilzt dann unscharf unter Zersetzung.

I. 0,0666 g gaben, mit CuO verbrannt, 10,4 ccm N bei 19° und 757 mm.

II. 0,241 g gaben, mit CuO verbrannt, 37,8 ccm N bei 20° und 759 mm.

	Berechnet für $C_{49}H_{48}O_8N_{12}$ (M = 932):		Gefunden: I.	II.
N_{12}	168	18,02	17,89	17,92 %.

Hippurylasparagylasparaginsäurehydraziazid,



3 g Hippurylasparagylasparaginsäurehydrazid werden in 22 ccm $^1/_1$-Normal-Salzsäure gelöst, mit 50 ccm Wasser verdünnt und unter Kühlung langsam mit einer konzentrierten Lösung von 1,4 g Natriumnitrit versetzt. Sofort beginnt die Ausscheidung eines weißen, flockigen Körpers unter starker Gasentwicklung. Auch hier verschmiert das Produkt leicht, wenn die Flüssigkeit während der Reaktion geschüttelt wird. Nach 10 Minuten wird abfiltriert und gut mit Wasser ausgewaschen.

Hippurylasparagylasparaginsäurehydraziazid hält sich trocken unverändert im Exsikkator. Beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft es ohne Knall. Es ist unlöslich in Äther, leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zersetzt es sich unter Gasentwicklung. Die dabei entstehenden Produkte wurden noch nicht untersucht.

Zu den nachstehenden Stickstoffbestimmungen dienten Proben von Aziden verschiedener Darstellung.

I. 0,205 g gaben, mit CuO verbrannt, 53 ccm N bei 20° und 750 mm.

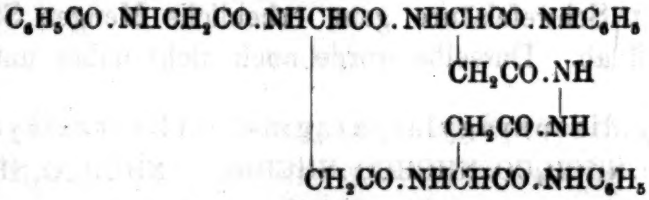
II. 0,2668 g gaben, mit CuO verbrannt, 67,5 ccm N bei 21° und 755 mm.

III. 0,0736 g gaben, mit CuO verbrannt, 18,3 ccm N bei 20° und 756 mm.

IV. 0,2704 g gaben, mit CuO verbrannt, 71,1 ccm N bei 20° und 731 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{22}O_8N_{12}$ (M = 570):		Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
N_{12}	168	29,78	29,16	28,61	28,30	28,90 %.

Hippurylasparagylasparaginsäurehydrazianilid,



Hippurylasparagylasparaginsäurehydraziazid wird in eine Mischung von überschüssigem Anilin und Äther langsam eingetragen. Unter starker Wärmeentwicklung und Entweichen von Stickstoffwasserstoff löst es sich auf. Nach mehreren Stunden wird die halberstarrte Masse mit viel Äther vermengt. Das abfiltrierte Produkt ist in Äther unlöslich, in heißem Alkohol und Wasser schwer löslich. Hippurylasparagylasparaginsäurehydrazianilid zerzetzt sich gegen 147°. Zur Reinigung wird es in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt.

I. 0,1624 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3516 g CO_2 u. 0,0857 g H_2O. 0,2424 g gaben, mit CuO verbrannt, 38,6 ccm N bei 19° und 749 mm.

II. 0,1782 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3876 g CO_2 u. 0,0846 g H_2O. 0,2049 g gaben, mit CuO verbrannt, 31 ccm N bei 20° und 748 mm.

	Berechnet für $C_{33}H_{34}O_8N_8$ (M = 670):		Gefunden: I.	II.
C_{33}	396	59,10	59,05	59,32 %
H_{34}	34	5,07	5,86	5,30 „
N_8	112	16,71	18,02	17,02 „.

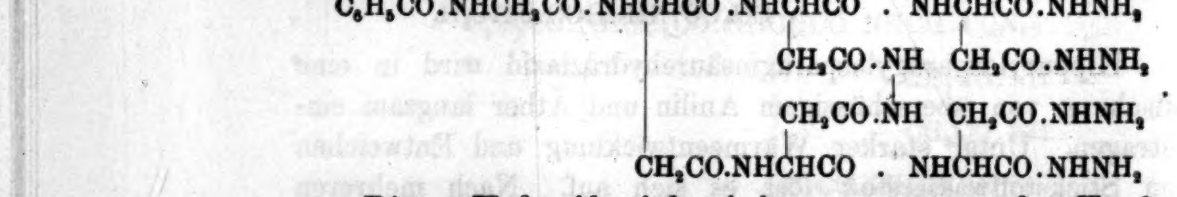
1,8 g Hydrazianilid wurden mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure 12 Stunden im Rohre auf 160° erhitzt. Der Rohrinhalt ward zur Trockne gebracht, mit Wasser aufgenommen und mit Benzaldehyd geschüttelt. Sofort entstand ein voluminöser, gelber Niederschlag, der als Benzaldazin identifiziert wurde.

	Berechnet für 1 Mol. Benzaldazin aus $C_{33}H_{34}O_8N_8$:	Gefunden:
Benzaldazin	0,56 g	0,25 g.

Hippurylasparagylasparaginsäurehydraziazid und Asparaginsäureester.

Wird Hippurylasparagylasparaginsäurehydraziazid in der früher angegebenen Weise mit Asparaginsäureester kondensiert, so wird nur wenig Stickstoffwasserstoff frei. Das leichte, weiße Produkt gibt dagegen beim Verseifen mit Alkali und Destillieren mit Schwefelsäure ganz erhebliche Mengen Stickstoffwasserstoff ab. Dasselbe wurde noch nicht näher untersucht.

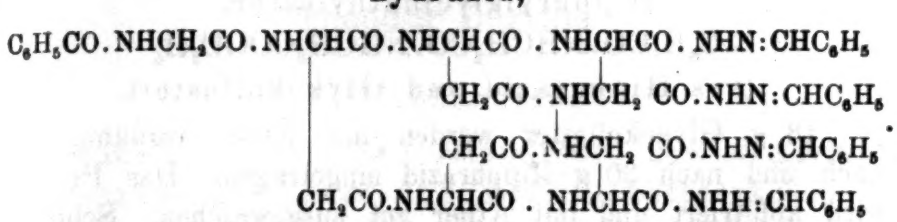
Hippuryldiasparagylasparaginsäurehydrazihydrazid,



Dieses Hydrazid wird erhalten, wenn man das Kondensationsprodukt von Hippurylasparagylasparaginsäurehydraziazid und Asparaginsäureester in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat einige Stunden in der Kälte stehen läßt, das erstarrte Gemisch abpreßt und mit Alkohol auswäscht. Die Substanz ist fast unlöslich in Alkohol, dagegen leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen sintert sie gegen 151° zusammen und schmilzt unter Dunkelfärbung bei 175°.

Da bisher nur ganz geringe Mengen dieses Hydrazids erhalten werden konnten, so wurden dieselben zur Charakterisierung direkt in die Benzalverbindung verwandelt.

Benzalhippuryldiasparagylasparaginsäurehydrazihydrazid,



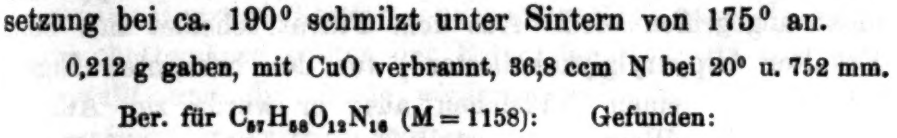
Hippuryldiasparagylasparaginsäurehydrazihydrazid wird in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt. Der sofort entstehende weiße, flockige Niederschlag wird mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und durch Digerieren mit Äther gereinigt. Lockeres Pulver, das sehr unscharf unter Zersetzung bei ca. 190° schmilzt unter Sintern von 175° an.

0,212 g gaben, mit CuO verbrannt, 36,8 ccm N bei 20° u. 752 mm.

	Ber. für $C_{57}H_{58}O_{12}N_{16}$ (M = 1158):		Gefunden:
N_{16}	224	19,35	19,65 %

Anhang.

Hippurylasparagylglycinäthylester,



6 g Hippurylasparaginsäureazid werden, wie bei der Kondensation von Hippurylasparaginsäureazid und Asparaginsäureester angegeben, mit 4 g Glykokollester in Reaktion gebracht. Das erhaltene Produkt ist vollkommen frei von Stickstoffwasserstoff, schmilzt bei 195° und läßt sich aus heißem Alkohol und Wasser gut umkristallisieren. Ausbeute fast quantitativ.

I. 0,1643 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3301 g CO_2 u. 0,0938 g H_2O. 0,1617 g gaben, mit CuO verbrannt, 18,4 ccm N bei 21° und 757 mm.

II. 0,1766 g gaben, mit CuO verbrannt, 20 ccm N bei 22° und 751 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{28}O_8N_4$ (M = 464):		Gefunden: I.	II.
C_{21}	252	54,31	54,79	— %
H_{28}	28	6,03	6,34	— „
N_4	56	12,07	12,90	12,66 „.

Hippurylglycinäthylester, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2COOC_2H_5$ (aus Hippurazid und Glykokollester).

18 g Glykokollester werden mit Äther verdünnt und nach und nach 30 g Hippurazid eingetragen. Das Produkt wird abfiltriert und mit Äther gut ausgewaschen. Schmelzpunkt des Rohproduktes 112°. Dasselbe gibt mit Natronlauge die Fluorescenz-Erscheinung des Hippurazids. Das Gemenge von Hippurylglykokollester und Hippurazid wird zur Entfernung des letzteren mit heißem Wasser übergossen, wobei sich der Ester löst, während das noch vorhandene Hippurazid nicht angegriffen wird. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten Hippurylglykokollester[1]) von den bekannten Eigenschaften in feinen Nädelchen aus; er wurde zur Analyse nochmals aus Wasser umkristallisiert. Schmelzp. 117°.

0,1546 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3342 g CO_2 u. 0,0844 g H_2O.
0,2406 g gaben, mit CuO verbrannt, 22,2 ccm N bei 21° u. 763 mm.

	Ber. für $C_{13}H_{16}O_4N_2$ (M = 264):		Gefunden:
C_{13}	156	59,09	58,96 %
H_{16}	16	6,06	6,11 „
N_2	28	10,61	10,55 „.

Experimentell abgeschlossen November 1903.

---

[1]) Curtius, dies. Journ. [2] 26, 192 (1882). Vergleiche ferner die vorstehende II. Abhandlung.

40. Verkettung von Amidosäuren;

von

Theodor Curtius.

VII. Abhandlung.

Kettenbildung zwischen Hippurazid und β-Amino-α-oxypropionsäure und β-Aminobuttersäure;

von

Theodor Curtius und Otto Gumlich.

Wir haben Hippurazid auf β-Amino-α-oxypropionsäure und β-Aminobuttersäure einwirken lassen. Aus der zu erwartenden Hippuryl-β-amino-α-oxypropionsäure bezw. Hippuryl-β-aminobuttersäure sollten der Ester, das Hydrazid und Azid dargestellt und die Azide wiederum mit den betreffenden Amidosäuren kondensiert werden.

In die auf 60°—70° erwärmte, schwach natronalkalische Lösung von β-Amino-α-oxypropionsäure wurde Hippurazid eingetragen. Auf Zusatz von Salzsäure zu der erkalteten Lösung schied sich die neue Säure, ähnlich der Hippursäure, in langen Nadeln ab.

Es war zu untersuchen, ob der Hippurylrest an die Hydroxyl- oder an die Amino-Gruppe der β-Amino-α-oxypropionsäure getreten war, ob also im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Hippurazid}}{C_6H_5CO.NHCH_2CO.N_3} + \underset{\beta\text{-Amino-}\alpha\text{-oxypropionsäure}}{CH_2(NH_2)CH(OH)COOH} =$$

$$\underset{\text{Hippuryl-}\alpha\text{-oxy-}\beta\text{-aminopropionsäure}}{C_6H_5CO.NHCH_2CO.O.CH(CH_2NH_2)COOH} + N_3H$$

Hippuryl-α-oxy-β-aminopropionsäure, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.O.CH(CH_2NH_2)COOH$, entstanden war, oder, ob sich nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Hippurazid}}{C_6H_5CO.NHCH_2CO.N_3} + \underset{\beta\text{-Amino-}\alpha\text{-oxypropionsäure}}{CH_2(NH_2)CH(OH)COOH} =$$

$$\underset{\text{Hippuryl-}\beta\text{-amino-}\alpha\text{-oxypropionsäure}}{C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CH(OH)COOH} + N_3H$$

Hippuryl-β-amino-α-oxypropionsäure, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CH(OH)COOH$, gebildet hatte.

Durch die lebhafte Stickstoffentwicklung auf Zusatz von Nitrit und Säure, durch die Isonitril- und Senföl-Reaktion konnte jedoch leicht die Anwesenheit einer primären Aminogruppe in der erhaltenen Säure nachgewiesen werden; der Hippurylrest war demnach überraschenderweise an die Hydroxylgruppe, entsprechend der ersten Gleichung, getreten.

Bei den verschiedensten Versuchen, die Aminogruppe der β-Amino-α-oxypropionsäure mit Hippurazid in Reaktion zu bringen, entstand immer nur diese substituierte Glykolsäure. Auch bei Anwendung eines Überschusses von Hippurazid erhält man ebenfalls nur Hippuryl-α-oxy-β-aminopropionsäure. Desgleichen, wenn man auf letztere nochmals Hippurazid in alkalischer Lösung einwirken läßt.

Durch Neutralisation mit Ammoniak wurde das Ammonsalz, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.O.CH(CH_2NH_2)CO_2NH_4$, der neuen Säure erhalten. Aus der wäßrigen Lösung des Ammonsalzes fiel auf Zusatz von Silbernitrat das farblose, schwer lösliche Silbersalz, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.O.CH(CH_2NH_2)CO_2Ag$, aus.

Der Äthylester der Hippuryl-α-oxy-β-aminopropionsäure war durch direkte Einwirkung von alkoholischer Salzsäure, selbst bei einem Gehalt von nur 2% Salzsäure, nicht zu erhalten, da vollständige Spaltung in Hippursäure und β-Amino-α-oxypropionsäure eintrat. Der so gebildete Hippursäureäthylester wurde durch den Schmelzpunkt und durch die Analyse identifiziert. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf das trockene Silbersalz gelang es jedoch, den Hippuryl-α-oxy-β-aminopropionsäureäthylester, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.O.CH(CH_2NH_2)CO_2C_2H_5$, darzustellen.

Beim Kochen mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung wurde Hippuryl-α-oxy-β-aminopropionsäureester in Hippursäurehydrazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHNH_2$ und β-Amino-α-oxypropionsäurehydrazid, $CH_2(NH_2)CH(OH)CO.NHNH_2$, vollständig gespalten. Das so entstandene, schwerer lösliche Hippursäurehydrazid konnte am Schmelzpunkt und durch die Analyse erkannt werden, das β-Amino-α-oxypropionsäurehydrazid wurde noch nicht isoliert. Bei der Einwir-

kung von Hydrazinhydrat auf Hippuryl-α-oxy-β-aminopropionsäureester in der Kälte trat auch nach längerer Zeit keine Veränderung ein.

Curtius[1]) beobachtete zuerst bei dem Benzoylglykolsäureester eine analoge Spaltung durch Hydrazinhydrat: Unter dem Einflusse von zwei Molekülen des letzteren wurde aus einem Molekül Benzoylglykolsäureester je ein Molekül Benzhydrazid, $C_6H_5CO.NHNH_2$, und Glykolhydrazid, $CH_2(OH)CO.NHNH_2$, gebildet nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzoylglykolsäureester}}{C_6H_5CO.O.CH_2COOC_2H_5} + 2NH_2NH_2 =$$

$$\underset{\text{Benzhydrazid}}{C_6H_5CO.NHNH_2} + \underset{\text{Glykolhydrazid}}{CH_2(OH)CO.NHNH_2} + C_2H_5OH$$

Alle Acylglykolsäureester[2]) verhalten sich analog gegen Hydrazinhydrat; hier also auch ein Amino-Acylglykolsäureester. Dagegen bewiesen Curtius und Schwan[2]) und van der Laan[3]) bei Untersuchungen über die Einwirkung von Hydrazin auf Alkylglykolsäureester, daß die normalen Hydrazide ohne Hydrolyse entstehen. Selbst bei höherer Temperatur wird z. B. Benzylglykolsäureester durch Hydrazin nicht gespalten, sondern in das normale Hydrazid, $C_6H_5CH_2.O.CH_2CO.NHNH_2$, übergeführt.

Durch Einwirkung von Hippurazid auf β-Aminobuttersäure nach Schotten-Baumann erhielten wir Hippuryl-β-aminobuttersäure, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2COOH$, in sehr guter Ausbeute.

Die Hippuryl-β-aminobuttersäure besitzt ein ähnliches Kristallisationsvermögen und fast dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die Hippursäure. Sie bildet ein neutrales Ammonsalz, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO_2NH_4$, und ein kristallwasserfreies Silbersalz $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO_2Ag$.

Methyl- und Äthylester der Hippuryl-β-aminobuttersäure, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO_2R$, lassen sich mit alkoholischer Salzsäure leicht erhalten.

---

[1]) Ber. 23, 3023 (1890); dies. Journ. [2] 51, 353 (1895).

[2]) Curtius und Schwan, dies. Journ. [2] 51, 355 (1895).

[3]) Bernhard van der Laan, Über die Hydrazide und Azide von Alkylglykolsäuren. Inaug.-Diss. Heidelberg 1902. Druck von J. Hörning.

Der Äthylester lieferte beim Kochen in alkoholischer Lösung mit Hydrazinhydrat glatt und in vorzüglicher Ausbeute das schön kristallisierende Hippuryl-β-aminobuttersäurehydrazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.NHNH_2$.

Durch Einwirkung von ätherischer Salzsäure auf die alkoholische Lösung des Hydrazids entstand das Chlorhydrat des Hippuryl-β-aminobuttersäurehydrazids, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.NHNH_2$, HCl.

Um das Hydrazid weiter zu charakterisieren, wurden einige Kondensationsprodukte desselben mit Aldehyden und Ketonen dargestellt. Die Aldehydverbindungen bildeten sich leicht beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids mit dem betreffenden Aldehyd. Dargestellt wurden Benzalhippuryl-β-aminobuttersäurehydrazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.NHN{:}CHC_6H_5$, und o-Oxybenzalhippuryl-β-aminobuttersäurehydrazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3).CH_2CO.NHN{:}CHC_6H_4(OH)$. Aceton wirkte nicht auf die wäßrige Lösung des Hippuryl-β-aminobuttersäurehydrazids ein; jedoch erhielten wir durch Kochen des Hydrazids mit Aceton selbst das erwartete Acetonhippuryl-β-aminobuttersäurehydrazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.NHN{:}C(CH_3)_2$. Die Vereinigung mit Acetessigester gelang erst, als das fein zerriebene Hydrazid längere Zeit mit der Ketoverbindung digeriert wurde; es entstand so der Hippuryl-β-aminobuttersäurehydrazinacetessigester, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.NHN{:}C(CH_3)CH_2CO_2C_2H_5$.

Durch Einwirkung von Jod auf die alkoholische Lösung des Hippuryl-β-aminobuttersäurehydrazids wurde das symmetrische sekundäre Hippuryl-β-aminobuttersäurehydrazid,

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.NH$$
$$\quad\quad\quad

puffendes Pulver aus dem fertigen salzsauren Hydrazid mit Natriumnitrit leicht gewonnen.

Hippuryl-β-aminobuttersäureazid ist so beständig, daß es ohne Zersetzung aus warmem Benzol umkristallisiert werden kann. Mit anderen Körpern reagierte es ganz entsprechend dem allgemeinen Verhalten der Azide.

Aus der Lösung des Azids in Benzol schied sich auf Zusatz von Anilin beim Stehen in der Kälte unter Stickstoffwasserstoffabspaltung Hippuryl-β-aminobuttersäureanilid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.NHC_6H_5$, ab.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf das in Benzol gelöste Azid wurde das Amid der Hippuryl-β-aminobuttersäure, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.NH_2$, erhalten.

Beim Kochen mit Wasser gab das Azid unter Stickstoff- und Kohlendioxyd-Entwicklung einen symmetrischen Harnstoff von der Zusammensetzung

$$\begin{matrix} C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2NH \\ C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2NH \end{matrix}\Big\rangle CO.$$

Mit absolutem Alkohol lieferte das Azid das normale Urethan, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2NH.COOC_2H_5$. Durch Einwirkung von Methyl- oder Benzylalkohol wurden die analogen Methyl- und Benzylurethane als schön kristallisierende Verbindungen gewonnen. Diese drei Urethane schmelzen bei fast genau der gleichen Temperatur: Methyl- und Äthylurethan bei 151°, Benzylurethan bei 153°. Curtius[1]) hat dieselbe auffallende Beobachtung bei den entsprechenden Hippenylurethanen gemacht. Auch die drei aus m-Nitrohippurazid mit Methyl-, Äthyl- und Benzylalkohol gewonnenen Urethane zeigen naheliegende Schmelzpunkte.[2])

Sehr bemerkenswert ist das Resultat, das man erhält, wenn das mit Wasser oder Alkohol umgelagerte Hippuryl-β-aminobuttersäureazid vollkommen hydrolysiert wird: Unter den Spaltungsprodukten muß Propylendiamin, $NH_2CH(CH_3)CH_2NH_2$, auftreten. Zu diesem Versuche wurde das Äthylurethan

---

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 266 (1895).

[2]) R. R. Hallaway, Über das Hydrazid und Azid der m-Nitrohippursäure. Inaug.-Diss. Heidelberg 1901. Druck von Karl Rössler.

herangezogen. Die hydrolytische Spaltung desselben lieferte Benzoësäure, Glykokoll, Propylendiamin, Kohlendioxyd und Äthylalkohol nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Urethan}}{C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2NH.COOC_2H_5} + 3H_2O =$$

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5COOH} + \underset{\text{Glykokoll}}{NH_2CH_2COOH} + \underset{\text{Propylendiamin}}{NH_2CH(CH_3)CH_2NH_2} + CO_2 + C_2H_5OH$$

Der Versuch wurde mit einer größeren Menge Äthylurethan durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr ausgeführt. Es konnten sämtliche Spaltungsprodukte isoliert werden. Aus 40 g Urethan wurden fast 5 g reines Propylendiamin, gegen 50% der Theorie, erhalten. Man kann also aus β-Aminobuttersäure Propylendiamin auf den beschriebenen Wegen in beträchtlicher Menge darstellen.

Hippuryl-β-aminobuttersäureazid wurde endlich nochmals mit β-Aminobuttersäure nach Schotten-Baumann kondensiert. Die so erhaltene Hippuryl-β-aminobutyryl-β-aminobuttersäure, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2COOH$, mit zwei β-Aminobuttersäureresten zeigt in Kristallform und Löslichkeit ein ganz anderes Verhalten als die eben betrachtete Hippuryl-β-aminobuttersäure. Durch den Eintritt eines zweiten Moleküls der Aminosäure in die letztere ist nämlich der Hippursäurecharakter vollständig verloren gegangen. Die Säure selbst und ihre Derivate scheiden sich aus ihren Lösungen nur langsam und wenig gut kristallisiert aus. In den Verbindungen überwiegt überhaupt der Charakter der β-Aminobuttersäure; sie sind in Wasser viel leichter löslich geworden.

Zur Charakterisierung wurden das zerfließliche Ammonsalz und das aus Wasser kristallisierbare Silbersalz dargestellt, ferner mit alkoholischer Salzsäure der Äthylester. Durch Kochen des letzteren mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung wurde das Hydrazid der Hippuryl-β-aminobutyryl-β-aminobuttersäure, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.NHNH_2$, erhalten.

Das aus dem Hydrazid gewonnene Chlorhydrat gab mit der berechneten Menge Natriumnitrit, allerdings in sehr schlechter Ausbeute, das Hippuryl-β-aminobutyryl-β-amino-

buttersäureazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.N_3$, als farbloses, wenig beständiges, beim Erhitzen verpuffendes Pulver. Dieses Azid wurde noch nicht weiter untersucht.

Experimentelles.

α-Oxy-β-aminopropionsäure, $HO.CH(CH_2NH_2)COOH$.

Nach den Angaben von V. von Richter[1]) und von Emil Fischer und Hermann Leuchs[2]) wurden 100 g Epichlorhydrin in 350 g Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,38, welche durch Eis gekühlt war, im Laufe von zehn Minuten eingetragen. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbade erwärmt; die äußerst lebhafte Reaktion war nach etwa 15 Minuten beendet. Darauf ward noch etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, die erkaltete Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt und achtmal mit je 250 ccm Äther ausgeschüttelt. Aus den vereinigten Auszügen wurde der Äther abdestilliert. Da hierbei bei einer Wiederholung der Darstellung in größerem Maßstabe gegen Ende des Abdestillierens nochmals eine explosionsartige Reaktion eintrat, welche ein Zertrümmern des Gefäßes zur Folge hatte, haben wir bei späteren Operationen den Äther nur so weit abdestilliert, bis in dem oberen Teile des Kolbens rotbraune Dämpfe zu erkennen waren. Der Kolbeninhalt wurde dann in einer großen, flachen Schale auf einem siedenden Wasserbad erhitzt, bis die Stickoxyde lebhaft zu entweichen begannen. Die Schale wurde jetzt vom Wasserbad genommen und auf Eiswasser schwimmen gelassen. Das Entweichen der Stickoxyde ging nunmehr ruhig von statten. Der Rückstand wurde dann noch eine Stunde unter 20 mm Druck auf 50° erwärmt, so daß Wasser und Salpetersäure fast völlig entfernt waren. Der zurückbleibende Sirup erstarrte zu einer weißen Kristallmasse, die durch Abpressen auf porösem Ton von der Mutter-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 20, 193 (1879).
[2]) Ber. 35, III, 3794 (1902).

lauge befreit wurde. 100 g Epichlorhydrin gaben etwa 80 g β-Chlor-α-oxypropionsäure (58 % der Theorie).

Zur Umwandlung der β-Chlor-α-oxypropionsäure in die Aminoverbindung wurden, wie angegeben[1]), 80 g ohne weitere Reinigung mit 800 ccm 25 prozent. wäßrigem Ammoniak im eisernen Autoclaven vier Stunden auf 130° erhitzt, das überschüssige Ammoniak durch Erhitzen bis zum Sieden entfernt und mit Bleioxyd noch so lange gekocht, bis der Ammoniakgeruch verschwunden und die Lösung fast chlorfrei geworden war. Im Filtrat wurde das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt, vom Schwefelblei abfiltriert und die Flüssigkeit zur Kristallisation eingedampft. Die etwas gelb gefärbten Kristalle wurden nach längerem Stehen abgesaugt und durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt.

Etwa 35 % des in Arbeit genommenen Epichlorhydrins wurden als β-Amino-α-oxypropionsäure erhalten.

Hippuryl-α-oxy-β-aminopropionsäure, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.O.CH(CH_2NH_2)COOH$.

20 g α-Oxy-β-aminopropionsäure wurden in etwa 100 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge eben alkalisch gemacht und bei 60° nach und nach das aus 45 g Hippurhydrazid frisch dargestellte, noch feuchte Azid eingetragen. Durch tropfenweisen Zusatz von Natronlauge wurde die Flüssigkeit stets schwach alkalisch gehalten. Die filtrierte Lösung wurde nach dem Erkalten mit konzentrierter Salzsäure im Überschuß versetzt und die nach kurzer Zeit sich abscheidenden weißen Nadeln dreimal aus Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 38 g d. i. 75 % der Theorie.

Hippuryl-α-oxy-β-aminopropionsäure kristallisiert in weißen, sternförmig angeordneten Nadeln vom Schmelzp. 176°. Sie löst sich leicht in Alkohol, sehr schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser. Von Äther, Benzol und Eisessig wird die Substanz nicht aufgenommen.

I. 0,1278 g gaben, mit CuO_2 verbrannt, 0,2527 g CO_2 u. 0,0623 g H_2O.
0,1122 g gaben, mit CuO verbrannt, 10,1 ccm N bei 15° u. 766 mm.

II. 0,1911 g gaben, mit CuO verbrannt, 17,8 ccm N bei 17° u. 758 mm.

---

[1]) Ber. 35, III, 3794 (1902).

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_5N_2$ (M = 266):		Gefunden: I.	II.
C_{12}	144	53,97	53,93	— %
H_{14}	14	5,30	5,45	— „
N_2	28	10,55	10,64	10,78 „ .

Bestimmung der Molekulargröße durch Erhöhung des Siedepunkts von 13,494 g Äthylalkohol:

Angewandte Substanz	Prozentgehalt der Lösung	Siedepunkt des Alkohols	Siedepunkt der Lösung	Erhöhung
I. 0,3756 g	2,78 %	0,648°	0,777°	0,129°
II. 0,8794 g	6,52 %	0,648°	0,959°	0,311°

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_5N_2$:	Gefunden: I.	II.
M	266	252,5	245,2 %.

Hippuryl-α-oxy-β-aminopropionsaures Ammonium, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.O.CH(CH_2NH_2)CO_2NH_4$.

Hippuryl-α-oxy-β-aminopropionsäure wurde in Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisiert. Beim Verdunsten der Lösung im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure schied sich das Ammonsalz in weißen Warzen ab.

0,2612 g gaben, mit CuO verbrannt, 32,4 ccm N bei 12° u. 750 mm.

	Ber. für $C_{12}H_{17}O_5N_3$ (M = 283):		Gefunden:
N_3	42	14,87	14,53 %.

Hippuryl-α-oxy-β-aminopropionsaures Silber, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.O.CH(CH_2NH_2)CO_2Ag$.

Die wäßrige Lösung des Ammonsalzes wurde mit Silbernitrat versetzt und das körnig ausfallende, lichtempfindliche Silbersalz aus heißem Wasser umkristallisiert.

I. 0,162 g gaben beim Glühen 0,0468 g Ag.
II. 0,2592 g gaben beim Glühen 0,0752 g Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}O_5N_2Ag$ (M = 373):		Gefunden: I.	II.
Ag	108	28,93	28,89	29,01.

Hippuryl-α-oxy-β-aminopropionsäureäthylester, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.O.CH(CH_2NH_2)CO_2C_2H_5$.

Da sich der Ester durch direkte Einwirkung von Salzsäure und absolutem Alkohol nicht gewinnen ließ, wurde das

trockene Silbersalz mit frisch destilliertem Jodäthyl und über Natrium getrocknetem Benzol eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Dem Niederschlage wurde durch absoluten Alkohol der Ester entzogen und der Alkohol im Vakuum verdunstet. Das zurückbleibende Öl erstarrte bald und wurde aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Ligroïn bis zur Trübung umkristallisiert. Der Ester schied sich hierbei in feinen Nadeln ab, welche bei 96° schmolzen; sie sind leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, etwas auch in Benzol, und unlöslich in Ligroïn.

I. 0,1232 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2572 g CO_2 u. 0,0694 g H_2O. 0,1894 g gaben, mit CuO verbrannt, 16,2 ccm N bei 19° und 748 mm.

II. 0,254 g gaben, mit CuO verbrannt, 22,1 ccm N bei 24° und 748 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_5N_2$ (M = 294):		Gefunden: I.	II.
C_{14}	168	57,10	56,94	— %
H_{18}	18	6,17	6,30	— „
N_2	28	9,54	9,67	9,60 „

β-Aminobuttersäure, $NH_2CH(CH_3)CH_2COOH$.

Engel[1]) stellte zuerst die β-Aminobuttersäure dar, indem er Crotonsäure mit etwa 20 prozent. Ammoniak im Rohre auf 100° bis 105° zehn Stunden lang erhitzte. Bei der Darstellung größerer Mengen schlossen wir je 100 g Crotonsäure mit 800 ccm wäßrigem Ammoniak von etwa 30 % im eisernen Autoclaven ein und erhitzten 6 Stunden auf 115° bis 120°. Nach der Vorschrift Engels wurde dann der Ammoniaküberschuß durch Kochen entfernt und noch so lange mit Bleioxyd weiter gekocht, bis keine Spur Ammoniak mehr bemerkbar war. Im Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff das Blei gefällt, vom Schwefelblei abfiltriert und eingedampft. Der zurückbleibende Sirup erstarrt nach der Angabe Engels nur nach längerem Aufbewahren im Exsikkator. Um das Wasser möglichst zu entfernen und doch ein längeres und höheres Erhitzen zu vermeiden, erwärmten wir den dünnen Sirup noch eine Stunde bei etwa 20 mm Druck auf 50°. Die so be-

[1]) Bull. soc. chim. 50, 102 (1888).

handelte Säure begann schon nach einigen Stunden zu kristallisieren.

Aus 100 g Crotonsäure wurden 108 g kristallisierte β-Aminobuttersäure erhalten (90 % der Theorie). Sie stellt, wie Engel angibt, eine äußerst hygroskopische, weiße Kristallmasse dar, die an der Luft innerhalb weniger Minuten zerfließt. Der Schmelzpunkt lag bei etwa 156°.

Hippuryl-β-aminobuttersäure, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2COOH$.

Eine Lösung von 40 g β-Aminobuttersäure in etwa 100 ccm Wasser wurde mit Natronlauge eben alkalisch gemacht und bei etwa 60° nach und nach das aus 80 g Hippurhydrazid frisch dargestellte, noch feuchte Hippurazid zugegeben. Durch tropfenweisen Zusatz von Natronlauge ward die Flüssigkeit stets schwach alkalisch gehalten. Die filtrierte Lösung wurde nach dem Erkalten mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuert; hierbei schied sich ein farbloses Öl ab, das nach einiger Zeit erstarrte. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Niederschlag abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser ausgewaschen und zweimal aus kochendem Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute betrug etwa 85 %.

Hippuryl-β-aminobuttersäure kristallisiert in zu Büscheln vereinigten, kurzen Nadeln, welche bei 122° schmelzen. Sie löst sich leicht in Alkohol, sehr wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser. In Äther und Benzol ist sie fast unlöslich.

I. 0,1042 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2236 g CO_2 u. 0,0572 g H_2O. 0,244 g gaben, mit CuO verbrannt, 22,4 ccm N bei 18° und 759 mm.

II. 0,1254 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2712 g CO_2 u. 0,0702 g H_2O. 0,1948 g gaben, mit CuO verbrannt, 17,8 ccm N bei 18° und 760 mm.

III. 0,2242 g gaben, mit CuO verbrannt, 20,7 ccm N bei 19° und 766 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4N_2$ (M = 264):		Gefunden: I.	II.	III.	
C_{13}	156	59,04	58,53	58,98	—	%
H_{16}	16	6,11	6,14	6,26	—	„
N_2	28	10,63	10,59	10,56	10,70	„.

Bestimmung der Molekulargröße durch Erhöhung des Siedepunkts von 15,618 g Äthylalkohol:

	Angewandte Substanz	Prozentgehalt der Lösung	Siedepunkt des Alkohols	Siedepunkt der Lösung	Erhöhung
I.	0,3572 g	2,29 %	1,432°	1,544°	0,112°
II.	0,617 g	3,95 %	1,432°	1,612°	0,18°

	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4N_2$:	Gefunden: I.	II.
M	264	238,9	256,8.

Hippuryl-β-aminobuttersaures Ammonium, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO_2NH_4$.

Hippuryl-β-aminobuttersäure wurde in Wasser gelöst und mit Ammoniak im Überschuß versetzt. Das entstandene Ammonsalz schied sich beim Verdunsten der Lösung im Vakuum über Schwefelsäure in weißen Schuppen ab.

0,2044 g gaben, mit CuO verbrannt, 26,4 ccm N bei 19° u. 758 mm.

	Ber. für $C_{13}H_{19}O_4N_3$ (M = 281):		Gefunden:
N_3	42	14,98	14,85 %.

Hippuryl-β-aminobuttersaures Silber, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO_2Ag$.

Die wäßrige Lösung des Ammonsalzes wurde mit Silbernitrat versetzt und der körnige Niederschlag aus Wasser umkristallisiert. Lange, zu Bündeln vereinigte Nadeln, welche wenig lichtempfindlich sind.

I. 0,2022 g gaben beim Glühen 0,0588 g Ag.
II. 0,3066 g gaben beim Glühen 0,089 g Ag.

	Berechnet für $C_{13}H_{15}O_4N_2Ag$ (M = 371):		Gefunden: I.	II.
Ag	108	29,08	29,08	29,03 %.

Hippuryl-β-aminobuttersäuremethylester, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO_2CH_3$.

3 g Hippuryl-β-aminobuttersäure wurden mit 15 g etwa 3 % Salzsäure enthaltenden Methylalkohol zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der mit Eiswasser ausgefällte Ester wurde aus siedendem Wasser umkristallisiert und so in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 104° erhalten. Der

Ester löst sich leicht in Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser. Er ist unlöslich in Äther und nur sehr wenig löslich in Benzol.

0,1198 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2646 g CO_2 u. 0,0709 g H_2O.
0,1988 g gaben, mit CuO verbrannt, 17,8 ccm N bei 16° u. 751 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{18}O_4N_2$ (M = 278):		Gefunden:
C_{14}	168	60,38	60,24 %
H_{18}	18	6,52	6,62 „
N_2	28	10,10	10,32 „.

Hippuryl-β-aminobuttersäureäthylester, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO_2C_2H_5$.

Eine Lösung von 40 g Hippuryl-β-aminobuttersäure in 160 g etwa 3 % Salzsäure enthaltendem absolutem Alkohol wurde zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Auf Zusatz des doppelten Volumens Eiswasser schied sich der Ester beim Abkühlen in einer Kältemischung in fast berechneter Menge ab. Er wurde abgesaugt, mit Eiswasser ausgewaschen und zur Entfernung der letzten Spuren von Salzsäure aus Wasser umkristallisiert.

0,1306 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2932 g CO_2 u. 0,0826 g H_2O.
0,2158 g gaben, mit CuO verbrannt, 18,4 ccm N bei 16° u. 754 mm.

	Ber. für $C_{15}H_{20}O_4N_2$ (M = 292):		Gefunden:
C_{15}	180	61,59	61,23 %
H_{20}	20	6,90	7,08 „
N_2	28	9,61	9,86 „.

Hippuryl-β-aminobuttersäureäthylester schmilzt bei 80° und bildet farblose, zu Büscheln vereinigte Nädelchen. Er löst sich leicht in Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser; Benzol, Äther und Eisessig nehmen nur sehr wenig davon auf.

Hippuryl-β-aminobuttersäurehydrazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.NHNH_2$.

7 g Hydrazinhydrat wurden in einem Kölbchen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt und eine Lösung von 25 g Hippuryl-β-aminobuttersäureäthylester in 70 g über Kalk destilliertem, absolutem Alkohol aus einem Tropftrichter zu-

fließen lassen. Hierauf wurde noch zwei Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer weißen Kristallmasse, die nach zwölfstündigem Stehen von der Mutterlauge abgesaugt, zunächst mit Wasser, dann mit wenig Alkohol und zuletzt mit Äther ausgewaschen wurde. Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade eingeengt und beim Erkalten daraus weitere Mengen des Hydrazids erhalten. Zur Entfernung von Spuren des Dihydrazids wurde die Substanz mehrere Male aus kochendem Wasser umkristallisiert, bis ihre Lösung in heißem Wasser beim Abkühlen zunächst klar blieb. Die Ausbeute betrug etwa 80 % der Theorie.

I. 0,1394 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2852 g CO_2 u. 0,0824 g H_2O. 0,17 g gaben, mit CuO verbrannt, 29,8 ccm N bei 17° und 760 mm.

II. 0,2057 g gaben, mit CuO verbrannt, 36,5 ccm N bei 19° und 760 mm.

III. 0,2283 g gaben, mit CuO verbrannt, 40,6 ccm N bei 21° und 759 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{18}O_3N_4$: (M = 278):		Gefunden: I.	II.	III.	
C_{13}	156	56,05	55,80	—	—	%
H_{18}	18	6,52	6,61	—	—	„
N_4	56	20,18	20,35	20,40	20,22	„.

Hippuryl-β-aminobuttersäurehydrazid kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen, büschelförmig angeordneten, langen Nadeln, welche bei 188° schmelzen. Es ist schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser, leicht in den heißen Lösungsmitteln; von Äther und Benzol wird es nur sehr wenig aufgenommen. Die wäßrige Lösung des Hydrazids reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte zum Silberspiegel und Fehlingsche Lösung beim gelinden Erwärmen.

Benzalhippuryl-β-aminobuttersäurehydrazid,
$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.NHN{:}CHC_6H_5$.

3 g Hydrazid wurden in heißem Wasser gelöst und etwa 1 ccm Benzaldehyd hinzugefügt. Beim Durchschütteln fiel ein weißer, flockiger, bald körnig werdender Niederschlag aus. Derselbe wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzp. 154°.

I. 0,1726 g gaben, mit CuO verbrannt, 23,4 ccm N bei 21° und 754 mm.

II. 0,224 g gaben, mit CuO verbrannt, 30,8 ccm N bei 22° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_3N_4$ (M = 366):		Gefunden: I.	II.
N_4	56	15,33	15,31	15,45 %.

Benzalhippuryl-β-aminobuttersäurehydrazid ist unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol.

o-Oxybenzalhippuryl-β-aminobuttersäurehydrazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.NHN{:}CHC_6H_4(OH)$.

Eine Lösung von 3 g Hydrazid in heißem Wasser wurde mit etwa 1 ccm Salicylaldehyd kräftig geschüttelt. Der zuerst flockige, bald aber körnig werdende, schwach gelbliche Niederschlag wurde aus Alkohol umkristallisiert und so in Form glänzender Blättchen vom Schmelzp. 186° erhalten. Die Verbindung ist leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem; in Wasser und in Äther ist sie unlöslich.

0,1774 g gaben, mit CuO verbrannt, 22,8 ccm N bei 18° u. 754 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{22}O_4N_4$ (M = 382):		Gefunden:
N_4	56	14,69	14,73 %.

Acetonhippuryl-β-aminobuttersäurehydrazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.NHN{:}C(CH_3)_2$.

2 g Hydrazid wurden mit etwa einem halben Liter Aceton am Rückflußkühler bis zur Lösung gekocht. Die filtrierte Lösung wurde dann auf dem Wasserbade eingeengt, bis Ausscheidung begann. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer schwachgelblich gefärbten Kristallmasse. Dieselbe wurde in alkoholischer Lösung mit Tierkohle entfärbt.

I. 0,1721 g gaben, mit CuO verbrannt, 27,2 ccm N bei 26° und 759 mm.

II. 0,121 g gaben, mit CuO verbrannt, 18,9 ccm N bei 21° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{22}O_3N_4$ (M = 318):		Gefunden: I.	II.
N_4	56	17,64	17,51	17,68 %.

Acetonhippuryl-β-aminobuttersäurehydrazid bildet weiße, glänzende Blättchen, die bei 145° schmelzen. Es löst sich

leicht in Alkohol; in Benzol und in Äther ist es unlöslich. Beim Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol spaltet sich die Substanz in ihre Komponenten: Aceton konnte durch den Geruch wahrgenommen und das Hydrazid durch die Bildung seiner Benzalverbindung beim Schütteln mit Benzaldehyd nachgewiesen werden. Der Schmelzpunkt der letzteren lag, wie oben angegeben, bei 154°.

Hippuryl-β-aminobuttersäurehydrazinacetessigester,
$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.NHN:C(CH_3)CH_2CO_2C_2H_5$.

4 g fein zerriebenes Hydrazid wurden mit 10 g frisch destilliertem Acetessigester übergossen und das Gemisch acht Tage unter öfterem Durchschütteln in der Kälte stehen gelassen. Der Niederschlag wurde dann abgesaugt und mit etwas Alkohol, dann mit Wasser ausgewaschen. Der Rückstand wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit Eiswasser gefällt. Schmelzp. 142°. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und etwas in Benzol; in Äther ist sie unlöslich. Beim Kochen mit Wasser spaltet sie sich in ihre Komponenten: Acetessigester wurde durch den Geruch erkannt und das Hydrazid durch das Benzalprodukt vom Schmelzp. 154° charakterisiert.

0,1802 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3855 g CO_2 u. 0,1094 g H_2O.
0,2238 g gaben, mit CuO verbrannt, 29,8 ccm N bei 25° u. 744 mm.

	Ber. für $C_{19}H_{26}O_5N_4$ (M = 390):		Gefunden:
C_{19}	228	58,41	58,35 %
H_{26}	26	6,71	6,79 „
N_4	56	14,39	14,53 „.

Symm. sek. Hippuryl-β-aminobuttersäurehydrazid,

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.NH$$
$$\vert$$
$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.NH$$

Eine Lösung von 3 g Hydrazid in etwa 60 ccm Alkohol wurde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht und nach und nach eine alkoholische Lösung von 2 g Jod zugefügt. Bei jedesmaligem Zusatz einer neuen Jodmenge trat lebhafte Gasentwicklung ein; die Flüssigkeit entfärbte sich anfangs

sehr schnell. Gegen Ende ging die Entfärbung nur noch langsam von statten; gleichzeitig schieden sich kleine, weiße Blättchen aus der Lösung ab. Es wurde dann noch zwei Stunden gekocht, wobei sich der Niederschlag allmählich vermehrte und zuletzt die ganze Flüssigkeit erfüllte. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, zunächst mit Alkohol, dann mit viel Wasser ausgewaschen und aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert. Das symm. sekundäre Hippuryl-β-aminobuttersäurehydrazid bildet weiße Blättchen, welche bei etwa 255° sich zu bräunen beginnen und bei 264° schmelzen; einige Grade höher tritt vollständige Schwärzung ein. Die Verbindung ist fast unlöslich in Wasser und in Alkohol, leicht löslich in Essigsäure und reduziert langsam ammoniakalische Silberlösung beim Kochen.

I. 0,1302 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,282 g CO_2 und 0,0732 g H_2O.
0,1332 g gaben, mit CuO verbrannt, 18,9 ccm N bei 22° und 752 mm.

II. 0,1186 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2582 g CO_2 und 0,067 g H_2O.

	Berechnet für $C_{26}H_{32}O_6N_6$ (M = 524):		Gefunden: I.	II.
C_{26}	312	59,49	59,07	59,38 %
H_{32}	32	6,15	6,29	6,32 „
N_6	84	16,06	15,91	— „.

Salzsaures Hippuryl-β-aminobuttersäurehydrazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.NHNH_2,HCl$.

Hippuryl-β-aminobuttersäurehydrazid ward in absolutem Alkohol gelöst und mit Salzsäure gesättigter Äther unter guter Kühlung zugegeben. Das sich flockig abscheidende Chlorhydrat wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator über Kali getrocknet. Zur Analyse wurde es aus absolutem Alkohol umkristallisiert.

0,2008 g gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,0916 g AgCl.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_3N_4Cl$ (M = 309,5):		Gefunden:
Cl	35,5	11,26	11,28 %.

Dieses salzsaure Hydrazid ist in Wasser außerordentlich leicht löslich; es ist etwas hygroskopisch und schmilzt wie das freie Hydrazid bei 188°, jedoch unter Aufschäumen und Zersetzung.

Hippuryl-β-aminobuttersäureazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.N_3$.

20 g salzsaures Hydrazid wurden in 100 ccm Wasser gelöst, die Lösung in einer Kältemischung stark abgekühlt und eine ebenfalls eiskalte Lösung von 4,6 g Natriumnitrit zugegeben. Innerhalb weniger Sekunden begann die Abscheidung des Azids. Nach halbstündigem Stehen in der Kältemischung wurde der weiße, flockige Niederschlag abgesaugt, mit Eiswasser ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Zur Analyse wurden 3 g Azid mit etwa 100 ccm natriumtrocknen Benzol angerieben und einige Zeit bei 30° digeriert. Die filtrierte Lösung wurde im Vakuum zum Teil verdunstet, das ausgeschiedene Azid abgesaugt und im Vakuumexsikkator getrocknet. Der Schmelzpunkt der so gereinigten Substanz lag um etwa einen halben Grad höher als der des Rohproduktes.

I. 0,0748 g gaben, mit CuO verbrannt, 15,8 ccm N bei 19° und 754 mm.

II. 0,1172 g gaben, mit CuO verbrannt, 24,9 ccm N bei 21° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{15}O_3N_5$ (M = 289):		Gefunden: I.	II.
N_5	70	24,26	24,09	23,99 %.

Das Azid bildet ein sehr feines, lockeres Pulver, welches sich bei 73° plötzlich zersetzt. Auf dem heißen Platinblech verzischt es; es hinterbleibt ein dunkelgelbes, beim Erkalten erstarrendes Öl. In Benzol ist das Azid verhältnißmäßig leicht löslich, etwas schwerer in Äther.

Hippuryl-β-aminobuttersäureanilid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.NHC_6H_5$.

6 g Azid wurden in 200 ccm Benzol, welches über Natrium getrocknet war, gelöst und 3 g Anilin hinzugefügt. Nach einiger Zeit begann das Anilid als flockige, schwachgelbliche Masse sich abzuscheiden; hierbei war durch den Geruch Stickstoffwassertoff wahrnehmbar. Nach mehrtägigem Stehen wurde der Niederschlag abgesaugt und zuerst mit Benzol, dann mit etwas Alkohol ausgewaschen. Der Rückstand wurde in alkoholischer Lösung mit Tierkohle entfärbt und aus dem Filtrat

das Anilid mit Wasser abgeschieden. Durch dreimaliges Umkristallisieren aus wenig verdünntem Alkohol wurden Spuren von Urethan entfernt, die sich aus nicht in Reaktion getretenem Azid beim Auflösen in Alkohol gebildet hatten Aus der alkoholischen Mutterlauge wurde das beigemengte Äthylurethan vom Schmelzp. 151° durch Eindampfen isoliert.

I. 0,1173 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2882 g CO_2 u. 0,066 g H_2O.
0,1382 g gaben, mit CuO verbrannt, 15,1 ccm N bei 20° und 758 mm.

II. 0,2657 g gaben, mit CuO verbrannt, 29,8 ccm N bei 22° und 759 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{21}O_3N_3$ (M = 339):			Gefunden: I.	II.
C_{19}	228	67,20	67,01	— %
H_{21}	21	6,24	6,30	— „
N_3	42	12,41	12,47	12,69 „.

Hippuryl-β-aminobuttersäureanilid schmilzt bei 206°. Es löst sich leicht in Alkohol. In Wasser und in Benzol ist es kaum löslich; von Äther und Ligroïn wird es gar nicht aufgenommen.

Hippuryl-β-aminobuttersäureamid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.NH_2$.

In eine Lösung von 3 g Azid in 100 ccm Benzol wurde Ammoniak eingeleitet. Der flockige Niederschlag wurde nach halbstündigem Stehen abgesaugt, mit etwas Alkohol ausgewaschen und das nebenher entstandene Stickstoffammonium mit einigen Tropfen Eiswasser ausgezogen. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkristallisiert. Hippuryl-β-aminobuttersäureamid scheidet sich aus Alkohol in weißen Blättchen ab, welche sich leicht in Wasser lösen und bei 173° schmelzen. In Äther und in Benzol sind sie unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heißem dagegen leicht löslich.

I. 0,1506 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3278 g CO_2 und 0,088 g H_2O.
0,1238 g gaben, mit CuO verbrannt, 17 ccm bei 14° und 758 mm.

II. 0,2236 g gaben, mit CuO verbrannt, 31,9 ccm N bei 20° und 761 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{17}O_6N_6$ (M = 263):		Gefunden: I.	II.
C_{18}	156	59,26	59,36	— %
H_{17}	17	6,51	6,54	— „
N_3	42	16,00	16,12	16,35 „.

Hippuryl-β-aminobuttersäureazid und Wasser. (Harnstoffbildung.)

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2NH\rangle CO.$$
$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2NH\rangle$$

4 g Azid wurden mit 40 ccm Wasser am Rückflußkühler gekocht. Schon bei gelindem Erwärmen begann die Entwicklung von Stickstoff und Kohlendioxyd. Nachdem völlige Lösung eingetreten war, wurde noch eine halbe Stunde erhitzt. Aus der erkalteten Flüssigkeit schieden sich nach einiger Zeit schwach gelbgefärbte Kristalle ab, die nach dem Entfärben mit Tierkohle zweimal aus Wasser umkristallisiert wurden. Dieser Harnstoff kristallisiert in kleinen, zu dichten Rosetten vereinigten, farblosen Nadeln, die bei 157° schmelzen. In kaltem Wasser und Alkohol ist die Verbindung fast unlöslich, von den heißen Lösungsmitteln wird sie leichter aufgenommen, noch besser von Eisessig; in Äther und in Benzol ist sie unlöslich.

I. 0,1508 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3334 g CO_2 u. 0,0902 g H_2O. 0,2084 g gaben, mit CuO verbrannt, 30,8 ccm N bei 18° und 750 mm.

II. 0,2266 g gaben, mit CuO verbrannt, 34,6 ccm N bei 21° und 751 mm.

	Berechnet für $C_{25}H_{32}O_5N_6$ (M = 496):		Gefunden: I.	II.
C_{25}	300	60,42	60,30	— %
H_{32}	32	6,50	6,69	— „
N_6	84	16,97	16,85	17,17 „.

Hippuryl-β-aminobuttersäureazid und Methylalkohol. (Urethanbildung.)

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2NH.COOCH_3.$$

3 g trockenes Hippuryl-β-aminobuttersäureazid wurden mit 25 ccm über Kalk destilliertem Methylalkohol am Rück-

flußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem die bald eintretende, stürmische Stickstoffentwicklung beendet war, wurde noch eine halbe Stunde gekocht. Aus dem Filtrat wurde das entstandene Urethan mit Äther gefällt, abgesaugt und mit Äther ausgewaschen. Der gelblichweiße Rückstand wurde mit Tierkohle entfärbt und aus Benzol umkristallisiert. Das so gewonnene Methylurethan bildet farblose Nädelchen vom Schmelzp. 151°, welche sich leicht in Alkohol, etwas schwerer in Wasser lösen. In Benzol ist die Substanz ziemlich schwer löslich und in Äther unlöslich.

0,129 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2698 g CO_2 u. 0,0763 g H_2O.
0,1448 g gaben, mit CuO verbrannt, 18,2 ccm N bei 14° u. 744 mm.

Ber. für $C_{14}H_{19}O_4N_3$ (M = 293):			Gefunden:
C_{14}	168	57,29	57,04 %
H_{19}	19	6,53	6,62 „
N_3	42	14,36	14,48 „.

Hippuryl-β-aminobuttersäureazid und Äthylalkohol. (Urethanbildung.)

$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2NH.CO_2C_2H_5$.

In 50 ccm über Kalk destillierten Äthylalkohol wurden 10 g trockenes Azid eingetragen und das Gemisch am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem die stürmische Stickstoffentwicklung beendet war, wurde noch eine halbe Stunde gekocht. Aus der filtrierten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten farblose, lange Nadeln ab, welche aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurden. Durch Einengen der Mutterlauge auf dem Wasserbade wurde noch eine zweite Kristallisation erhalten. Die Verbindung bildet farblose, zu Rosetten vereinigte, lange Nadeln, welche, wie die entsprechende Methylverbindung, ebenfalls bei 151° schmelzen. Auch die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des Methylurethans sehr ähnlich; nur ist das Äthylurethan im allgemeinen etwas schwerer löslich.

I. 0,1508 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3241 g CO_2 und 0,093 g H_2O.
0,1488 g gaben, mit CuO verbrannt, 17,7 ccm N bei 19° und 758 mm.

II. 0,1835 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3958 g CO_2 und 0,1174 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{21}O_4N_3$ (M = 307):		Gefunden: I.	II.
C_{15}	180	58,58	58,62	58,83 %
H_{21}	21	6,89	6,90	7,16 „
N_3	42	13,71	13,64	— „.

Zur hydrolytischen Spaltung wurden je 10 g Äthylurethan mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure acht Stunden im Rohre auf 110° erhitzt. In dieser Zeit war der Prozeß vollendet, denn nachdem weitere zwei Stunden auf 110° erhitzt worden, war beim erneuten Öffnen der Röhren kein Druck mehr vorhanden.

Das Urethan zerfiel, wie erwartet, in Benzoësäure, Glykokoll, Propylendiamin, Kohlendioxyd und Äthylalkohol.

Kohlendioxyd entwich beim Öffnen des Rohrs unter starkem Druck, gleichzeitig auch etwas Chloräthyl. In dem Rohre hatte sich aus der schwach gelbgefärbten Flüssigkeit eine weiße Kristallmasse abgeschieden, welche durch den Schmelzpunkt 122° als Benzoësäure erkannt wurde. Außerdem hatte sich etwas Benzoësäureäthylester gebildet, dessen dunkle Tröpfchen auf der Flüssigkeit schwammen.

Der Rohrinhalt wurde mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und die Benzoësäure mit Wasserdampf abgeblasen. Zur Entfernung der letzten Spuren wurde die Flüssigkeit noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die Lösung enthielt nun noch salzsaures Glykokoll und salzsaures Propylendiamin. Sie wurde auf dem Wasserbade eingedampft, jedoch nicht ganz zur Trockne, um die Zersetzung des salzsauren Propylendiamins zu vermeiden. Der beim Erkalten zu einem Kristallbrei erstarrende Rückstand wurde unter guter Kühlung mit gepulvertem Kali in reichlichem Überschuß versetzt und das Propylendiamin der eiskalten, zähen Masse durch Chloroform entzogen. Der Rückstand enthielt nun noch Glykokoll, welches, wie unten angegeben, gewonnen wurde.

Die vereinigten, filtrierten Chloroformauszüge wurden mit Glaubersalz getrocknet und das Chloroform abdestilliert, bis das Thermometer fast 100° zeigte. Da das Propylendiamin sehr hartnäckig Wasser festhält, wurde zu dem in einem kleinen Siedekölbchen befindlichen Rückstand metallisches Natrium gegeben. Die anfangs sehr heftige Wasserstoff-

entwicklung erlahmte bald, begann aber von neuem, als das Kölbchen im Ölbade auf etwa 130° erhitzt wurde. Als sich die Gasentwicklung auch jetzt wieder infolge der Bildung von viel Natriumhydroxyd verlangsamte, wurde das Propylendiamin im trockenen Wasserstoffstrom überdestilliert. Das Destillat wurde mit einer neuen Menge Natrium digeriert und nochmals destilliert. Erst nachdem diese Reihenfolge von Operationen im ganzen dreimal durchgeführt war, übte metallisches Natrium keine Einwirkung mehr aus und die Flüssigkeit ging jetzt bei 119° bis 121°[1]) über.

Aus 40 g Äthylurethan wurden 4,3 g reines Propylendiamin erhalten, entsprechend etwa 50 % der Theorie.

Zur Charakterisierung der Base wurden 2 g mit Salzsäure neutralisiert. Die sich beim Erkalten abscheidenden Nadeln des Propylendiaminchlorids schmolzen bei 220°. Es konnten somit die Angaben von Stache[2]) bestätigt werden, während der erste Darsteller des Propylendiamins, A. W. Hofmann[1]), den Schmelzpunkt des Chlorhydrats als einige Grade über 100° angibt.

Das Chlorhydrat wurde in wenigen Tropfen Wasser gelöst und in die berechnete Menge 10 prozent. Platinchloridlösung gegossen. Aus dieser Mischung schied sich das Platinsalz[1]) in Form kleiner, gelbroter Kriställchen ab, die mit etwas Wasser, dann mit Alkohol gewaschen wurden.

I. 0,1417 g gaben beim Glühen 0,0571 g Pt.
II. 0,2032 g gaben beim Glühen 0,082 g Pt.

	Berechnet für $C_3H_{12}N_2Cl_6Pt$ (M = 484):		Gefunden: I.	II.
Pt	195	40,27	40,29	40,35 %

Der Rückstand von den Chloroformausschüttelungen, aus welchen das Propylendiamin gewonnen wurde, mußte sofort mit Salzsäure angesäuert werden, um die Zersetzung des darin enthaltenen Glykokolls durch Kali und Chloroform zu verhüten; er wurde dann auf dem Wasserbade völlig zur Trockne verdampft. Das nunmehr aus Chlorkalium und salzsaurem Glykokoll bestehende Gemenge wurde mit absolutem Alkohol überschichtet,

[1]) Ber. 6, 311 (1873).
[2]) Ber. 21, 2359 (1888).

ohne Kühlung Salzsäure eingeleitet und dann noch einige Minuten gekocht. Die vom Chlorkalium abgegossene Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem Brei farbloser Kristallnadeln, die von geringen Spuren Chlorkalium durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol befreit wurden. Nach dem Auswaschen mit Äther wurden 15 g salzsaurer Glykokolläthylester erhalten, fast 80% der Theorie. Er besaß den Schmelzpunkt 144° und wurde auch noch durch die Überführung in Diazoessigester identifiziert. Zu letzterem Zwecke wurde eine Probe in etwas Wasser gelöst, die Lösung mit Äther überschichtet, Natriumnitritlösung und dann tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zugegeben. Der abgehobene, gelbgefärbte Äther zeigte den charakteristischen Geruch nach Diazoessigester und entwickelte mit Jod lebhaft Stickstoff unter Entfärbung.

Hippuryl-β-aminobuttersäureazid und Benzylalkohol

(Urethanbildung.)

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2NH.CO_2CH_2C_6H_5.$$

3 g trockenes Hippuryl-β-aminobuttersäureazid wurden mit 12 g Benzylalkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach einer Stunde war die Reaktion beendet. Aus dem Filtrat wurde das Urethan durch Äther gefällt, abgesaugt und mit Äther ausgewaschen. Der gelblichweiße Rückstand wurde mit Tierkohle entfärbt und aus Benzol umkristallisiert. Man erhält so farblose Nadeln, welche bei 152° bis 153° schmelzen. Die Verbindung hat also fast denselben Schmelzpunkt wie das entsprechende Methyl- und Äthylurethan. Auch die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnliche, nur daß das Benzylurethan im allgemeinen in den betreffenden Mitteln etwas schwerer löslich ist.

0,1008 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2396 g CO_2 u. 0,0582 g H_2O.
0,197 g gaben, mit CuO verbrannt, 20,9 ccm N bei 28° und 755 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{23}O_4N_3$ (M = 369):		Gefunden:
C_{20}	240	64,99	64,83 %
H_{23}	23	6,28	6,46 „
N_3	42	11,41	11,57 „.

Hippuryl-β-aminobutyryl-β-aminobuttersäure, $C_6H_5CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH(CH_3)CH_2CO \cdot NHCH(CH_3)CH_2COOH$.

6 g β-Aminobuttersäure wurden in 15 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion auf 60°—70° erwärmt. In die heiße Flüssigkeit wurde dann allmählich das aus 25 g salzsaurem Hippuryl-β-aminobuttersäurehydrazid frisch dargestellte, noch feuchte Azid eingetragen. Durch tropfenweisen Zusatz von Natronlauge wurde die Flüssigkeit stets schwach alkalisch gehalten. Die filtrierte Lösung wurde stark abgekühlt und mit einem reichlichen Überschuß von konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach einigen Tagen begann die Abscheidung der neuen Säure in Form weißer Blättchen. Nach längerem Stehen wurde der Niederschlag abgesaugt, mit wenig Alkohol, dann zur Entfernung von etwas Hippursäure mit warmem Äther ausgewaschen. Der Rückstand wurde aus Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 12 g, entsprechend etwa 60 % der Theorie.

Hippuryl-β-aminobutyryl-β-aminobuttersäure kristallisiert in weißen Blättchen, welche bei 147° schmelzen. Dieselben sind in Wasser und in Alkohol schon in der Kälte leicht löslich, in Benzol und in Äther fast unlöslich. Die Verbindung bildet sehr leicht übersättigte Lösungen, ein Verhalten, das auch bei ihren Derivaten beobachtet wurde.

I. 0,1732 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3712 g CO_2 u. 0,1034 g H_2O. 0,1417 g gaben, mit CuO verbrannt, 14,9 ccm N bei 17° und 752 mm.

II. 0,1498 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3204 g CO_2 u. 0,0898 g H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{23}O_5N_3$ (M = 349):		Gefunden: I.	II.
C_{17}	204	58,40	58,45	58,33 %
H_{23}	23	6,64	6,68	6,71 „
N_3	42	12,06	12,27	— „.

Bestimmung der Molekulargröße durch Erhöhung des Siedepunktes von 13,092 g Äthylalkohol:

	Angewandte Substanz	Prozentgehalt der Lösung	Siedepunkt des Alkohols	Siedepunkt der Lösung	Erhöhung
I.	0,3085 g	2,36 %	2,540°	2,618°	0,078°
II.	0,6418 g	4,90 %	2,540°	2,700°	0,160°

	Berechnet für $C_{17}H_{23}O_5N_3$:	Gefunden: I.	II.
M	349	353,4	358,5.

Hippuryl-β-aminobutyryl-β-aminobuttersaures Ammonium,

$$C_6H_5CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH(CH_3)CH_2CO \cdot NHCH(CH_3)CH_2CO_2NH_4.$$

Hippuryl-β-aminobutyryl-β-aminobuttersäure wurde in etwas Wasser gelöst und mit Ammoniak im Überschuß versetzt. Beim Verdunsten der Lösung im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure blieb das Ammonsalz als weiße Kristallmasse zurück.

0,1748 g gaben, mit CuO verbrannt, 23,4 ccm N bei 18° und 751 mm.

	Ber. für $C_{17}H_{26}O_5N_4$ (M = 366):		Gefunden:
N_4	56	15,33	15,28 %.

Hippuryl-β-aminobutyryl-β-aminobuttersaures Silber,

$$C_6H_5CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH(CH_3)CH_2CO \cdot NHCH(CH_3)CH_2CO_2Ag.$$

Hippuryl-β-aminobutyryl-β-aminobuttersäure wurde in Wasser gelöst und mit Ammoniak genau neutralisiert. Auf Zusatz von Silbernitrat schied sich das Silbersalz als flockiger, bald körnig werdender Niederschlag aus. Es wurde aus Wasser umkristallisiert und so in Form kleiner, farbloser, wenig lichtempfindlicher Nadeln erhalten.

I. 0,1902 g gaben beim Glühen 0,0448 g Ag.
II. 0,2486 g gaben beim Glühen 0,0588 g Ag.

	Berechnet für $C_{17}H_{22}O_5N_3Ag$ (M = 456):		Gefunden: I.	II.
Ag	108	23,66	23,56	23,63 %.

Hippuryl-β-aminobutyryl-β-aminobuttersäure-äthylester,

$$C_6H_5CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH(CH_3)CH_2CO \cdot NHCH(CH_3)CH_2CO_2C_2H_5.$$

10 g Hippuryl-β-aminobutyryl-β-aminobuttersäure wurden mit 40 ccm etwa 3 % Salzsäure enthaltendem absolutem Al-

kohol zwei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Der Alkohol wurde im Vakuumexsikkator fast völlig verdunstet und darauf der Ester mit Eiswasser abgeschieden. Schmelzp. 103°. Hippuryl-β-aminobutyryl-β-aminobuttersäureäthylester kristallisiert in weißen Blättchen, welche sich leicht in Alkohol, schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser lösen; in Äther und in Benzol sind sie unlöslich.

I. 0,1858 g gaben, mit CuO verbrannt, 19,1 ccm N bei 25° und 750 mm.

II. 0,24 g gaben, mit CuO verbrannt, 23,8 ccm N bei 20° und 761 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{27}O_5N_3$ (M = 377):		Gefunden: I.	II.
N_3	42	11,16	11,31	11,36 %.

Hippuryl-β-aminobutyryl-β-aminobuttersäurehydrazid,

$$C_6H_5CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH(CH_3)CH_2CO \cdot NHCH(CH_3)CH_2CO.NHNH_2.$$

Zu 3 g Hydrazinhydrat, welche in einem Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt waren, wurde eine Lösung von 8 g Hippuryl-β-aminobutyryl-β-aminobuttersäureäthylester in 10 ccm absolutem Alkohol zutropfen lassen. Die Mischung wurde dann noch zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten erstarrte die ganze Masse zu einem Kristallbrei. Nach zwölfstündigem Stehen wurde der Niederschlag abgesaugt, mit etwas Alkohol ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Durch Einengen der Mutterlauge wurde noch eine weitere Menge Hydrazid erhalten. Hippuryl-β-aminobutyryl-β-aminobuttersäurehydrazid scheidet sich aus alkoholischer Lösung in weißen Blättchen vom Schmelzp. 194° ab, die sich in Wasser leicht lösen. In Alkohol ist die Verbindung schwerer löslich, in Benzol und in Äther unlöslich. Die wäßrige Lösung des Hydrazids reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte unter Spiegelbildung.

I. 0,1572 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3225 g CO_2 und 0,0982 g H_2O.

0,2224 g gaben, mit CuO verbrannt, 37,8 ccm N bei 22° und 761 mm.

II. 0,1297 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2678 g CO_2 und 0,0832 g H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{25}O_4N_5$ (M = 363):		Gefunden: I.	II.
C_{17}	204	56,14	55,92	56,31 %
H_{25}	25	6,93	6,99	7,18 „
N_5	70	19,32	19,28	— „.

Salzsaures Hippuryl-β-aminobutyryl-β-aminobuttersäurehydrazid,

$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.NHNH_2,HCl.$

5 g Hippuryl-β-aminobutyryl-β-aminobuttersäurehydrazid wurden in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst und unter Kühlung mit Salzsäure gesättigter Äther zugesetzt. Das sofort ausfallende Salz wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator über Kali getrocknet. Zur Analyse wurde es aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Salzsaures Hippuryl-β-aminobutyryl-β-aminobuttersäurehydrazid bildet eine voluminöse, flockige Masse, welche, wie das freie Hydrazid, bei 194° schmilzt, jedoch unter Aufschäumen. Es ist etwas hygroskopisch.

0,2158 g gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,0764 g AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{26}O_4N_5Cl$ (M = 399,5):		Gefunden:
Cl	35,5	8,87	8,75 %.

Hippuryl-β-aminobutyryl-β-aminobuttersäureazid,

$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.NHCH(CH_3)CH_2CO.N_3.$

6 g salzsaures Hydrazid wurden in wenig Wasser gelöst, die Flüssigkeit in einer Kältemischung gut abgekühlt und eine ebenfalls eiskalte Lösung von 1,5 g Natriumnitrit zugegeben. Innerhalb weniger Sekunden begann die Abscheidung des Azids. Nach etwa halbstündigem Stehen in der Kältemischung wurde der Niederschlag abgesaugt, mit viel Eiswasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,1057 g gaben, mit CuO verbrannt, 19,8 ccm N bei 24° und 762 mm.

II. 0,1204 g gaben, mit CuO verbrannt, 23,9 ccm N bei 28° und 762 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{22}O_4N_6$ (M = 374):		Gefunden: I.	II.
N_6	84	22,50	21,06	21,85 %

Hippuryl-β-aminobutyryl-β-aminobuttersäureazid bildet ein sehr feines, lockeres Pulver von gelblichweißer Farbe. Es zersetzt sich im Schmelzröhrchen plötzlich bei 78°; auf dem heißen Platinblech verzischt es unter Hinterlassung eines braunen Öles, welches beim Erkalten erstarrt. Die Verbindung läßt sich nicht unverändert aufbewahren; frisch dargestellt ist sie in Äther und Benzol löslich, nach kurzem Trocknen löst sie sich jedoch nicht mehr darin auf.

Experimentell abgeschlossen Juli 1903.

---

41. Verkettung von Amidosäuren;

von

Theodor Curtius.

VIII. Abhandlung.

Über Hippuryl-γ-aminobuttersäure und Hippuryl-β-phenyl-α-alanin;

von

Theodor Curtius und **Ernst Müller.**[1])

Wir haben zunächst Hippurazid mit γ-Aminobuttersäure kondensiert und erhielten dabei, wie zu erwarten war, in normaler Weise Hippuryl-γ-aminobuttersäure, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CH_2CH_2COOH$.

Durch Neutralisation dieser Säure mit Ammoniak wurde das Ammonsalz, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CH_2CH_2CO_2NH_4$, und aus letzterem mit Silbernitrat das unlösliche hippuryl-γ-aminobuttersaure Silber, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CH_2CH_2CO_2Ag$, dargestellt.

---

[1]) Anhang zu E. Müller: Über Diazofettsäureester. Inaug.-Diss. Heidelberg 1904. Druck von Karl Rössler.

Beim Kochen der Hippuryl-γ-aminobuttersäure mit alkoholischer Salzsäure entstand Hippuryl-γ-aminobuttersäureäthylester, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CH_2CH_2CO_2C_2H_5$, welcher beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat Hippuryl-γ-aminobuttersäurehydrazid, $C_6H_5CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CH_2CH_2CO \cdot NHNH_2$, lieferte.

Ferner haben wir in das für die Chemie der Proteïnstoffe so wichtige β-Phenyl-α-alanin oder β-Phenyl-α-aminopropionsäure, den Hippursäurerest eingeführt und so Hippuryl-β-phenyl-α-alanin,

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NH$$
$$\quad\quad\quad

Experimentelles.

Hippuryl-γ-aminobuttersäure, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CH_2CH_2COOH$.

In eine mit Natronlauge eben alkalisch gemachte Lösung von 6 g nach Gabriel[1]) dargestellter γ-Aminobuttersäure in 15 ccm Wasser wurde nach und nach das aus 10 g Hippurhydrazid frisch dargestellte, noch feuchte Azid eingetragen. Die stets schwach alkalisch gehaltene, stark gekühlte, filtrierte Lösung wurde mit konzentrierter Salzsäure versetzt, wobei sich unter Stickstoffwasserstoffentwicklung nach kurzer Zeit ein weißer Niederschlag abschied, welcher filtriert, mit Wasser ausgewaschen und dreimal aus kochendem Wasser umkristallisiert wurde.

0,121 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2629 g CO_2 u. 0,0671 g H_2O.
0,1178 g gaben, mit CuO verbrannt, 10,8 ccm N bei 16° u. 758 mm.

Ber. für $C_{13}H_{16}O_4N_2$ (M = 264):			Gefunden:
C_{13}	156	59,07	59,25 %
H_{16}	16	6,06	6,23 „
N_2	28	10,63	10,67 „.

Hippuryl-γ-aminobuttersäure kristallisiert in feinen Nadeln, welche bei 176° schmelzen. Sie löst sich leicht in Alkohol, sehr wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser. In Äther und Benzol ist die Säure fast unlöslich.

Hippuryl-γ-aminobuttersaures Ammonium, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CH_2CH_2CO_2NH_4$.

Hippuryl-γ-aminobuttersäure wurde in Wasser gelöst und mit Ammoniak im Überschuß versetzt. Beim Verdunsten der Lösung im Vakuum über Schwefelsäure schied sich das Ammonsalz in farblosen Kristallen ab vom Schmelzp. 161°—162°.

Hippuryl-γ-aminobuttersaures Silber, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CH_2CH_2CO_2Ag$.

Die wäßrige Lösung des Ammonsalzes gab mit Silbernitrat einen flockigen Niederschlag des lichtbeständigen Silbersalzes. Letzteres konnte aus heißem Wasser nicht ohne Braunfärbung und Zersetzung umkristallisiert werden.

[1]) Ber. 23, 1772 (1890).

0,1509 g gaben beim Glühen 0,0435 g Ag.

	Ber. für $C_{15}H_{15}O_4N_2Ag$ (M = 371):		Gefunden:
Ag	108	29,09	28,83 %.

Hippuryl-γ-aminobuttersäureäthylester,
$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CH_2CH_2CO_2C_2H_5$.

Eine Lösung von 3 g Hippuryl-γ-aminobuttersäure in 12 ccm etwa 3 % Salzsäure enthaltendem, absolutem Alkohol wurde eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Verdünnen mit dem mehrfachen Volumen Eiswasser unter Zusatz von Soda schied sich der Ester in fast berechneter Menge ab. Er wurde abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und zweimal aus heißem Wasser umkristallisiert.

0,1268 g gaben, mit CuO verbrannt, 10,55 ccm N bei 16° u. 758 mm.

	Ber. für $C_{15}H_{20}O_4N_2$ (M = 292):		Gefunden:
N_2	28	9,61	9,69 %.

Hippuryl-γ-aminobuttersäureäthylester schmilzt bei 94°. Er kristallisiert in farblosen Nädelchen, löst sich leicht in Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser. Von Äther und Benzol wird er nur sehr wenig aufgenommen.

Hippuryl-γ-aminobuttersäurehydrazid,
$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CH_2CH_2CO.NHNH_2$,
wurde durch Erhitzen des Esters mit Hydrazinhydrat in farblosen, mikrokristallinischen Täfelchen erhalten, aber noch nicht näher untersucht. Schmelzp. 165°—167° unter Zersetzung.

Hippuryl-β-phenyl-α-alanin,
(Hippuryl-β-phenyl-α-aminopropionsäure)
$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_2C_6H_5)COOH$.

9 g Phenylalanin, welche aus dem, nach den Angaben von Erlenmeyer jun.[1]) dargestellten, salzsauren Phenylalanin mit Ammoniak erhalten waren, wurden in etwa 50 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und bei 60°—70° nach und nach das aus 11 g Hippurhydrazid frisch dargestellte, noch feuchte Azid zugegeben. Die alkalisch gehaltene, filtrierte Lösung wurde nach dem Erkalten mit konzentrierter Salzsäure im Überschuß versetzt und der zuerst

[1]) Ann. Chem. 275, 18 (1893).

als Öl ausfallende, aber nach kurzer Zeit erstarrende Niederschlag dreimal aus Wasser umkristallisiert.

0,1736 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,4209 g CO_2 u. 0,0875 g H_2O.
0,1661 g gaben, mit CuO verbrannt, 12,65 ccm N bei 24° u. 758 mm.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_4N_2$ (M = 326):		Gefunden:
C_{18}	216	66,26	66,12 %
H_{18}	18	5,52	5,63 „
N_2	28	8,59	8,51 „.

Hippuryl-β-phenyl-α-alanin kristallisiert in weißen, rosettenförmig angeordneten Nadeln vom Schmelzp. 172°. Es löst sich ziemlich leicht in Alkohol und heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser; in Äther und Benzol ist es unlöslich.

Hippuryl-β-phenyl-α-alaninsilber, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_2C_6H_5)CO_2Ag$.

Eine wäßrige Lösung von Hippuryl-β-phenyl-α-alanin wurde mit Ammoniak genau neutralisiert und darauf mit Silbernitrat versetzt. Das körnig ausfallende, lichtempfindliche Silbersalz wurde aus heißem Wasser umkristallisiert.

0,1002 g gaben beim Glühen 0,025 g Ag.

	Ber. für $C_{18}H_{17}O_4N_2Ag$ (M = 433):	Gefunden:
Ag	108	24,93	24,95 %.

Hippuryl-β-phenyl-α-alaninäthylester, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_2C_6H_5)CO_2C_2H_5$.

9 g Hippuryl-β-phenyl-α-alanin wurden mit 40 g etwa 3 % Salzsäure enthaltendem Äthylalkohol zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Auf Zusatz von Eiswasser und Sodalösung schied sich der Ester in fast berechneter Menge ab. Durch Umkristallisieren aus viel heißem Wasser wurden farblose Nadeln erhalten vom Schmelzp. 98°. Der Ester löst sich leicht in Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser. Er ist unlöslich in Äther.

0,1725 g gaben, mit CuO verbrannt, 12,85 ccm N bei 19° u. 755 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{22}O_4N_2$ (M = 354):	Gefunden:
N_2	28	7,91	8,17 %.

Hippuryl-β-phenyl-α-alaninhydrazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_2C_6H_5)CO.NHNH_2$.

Zu 2 g Hydrazinhydrat, welche in einem Kölbchen mit Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt waren, wurde lang-

sam eine Lösung von 7 g Ester in 20 g absolutem Alkohol zugefügt und noch ca. 2 Stunden erhitzt. Beim Erkalten erstarrte das Ganze zu einer weißen Kristallmasse, die abgesaugt und zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen und hierauf aus heißem Wasser umkristallisiert wurde.

0,1108 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2574 g CO_2 u. 0,0587 g H_2O.
0,094 g gaben, mit CuO verbrannt, 14,1 ccm N bei 25° u. 757 mm.

	Ber. für $C_{18}H_{20}O_3N_4$ (M = 340):		Gefunden:
C_{18}	216	63,50	63,36 %
H_{20}	20	5,88	5,92 „
N_4	56	16,51	16,65 „.

Hippuryl-β-phenyl-α-alaninhydrazid kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen, sternförmig angeordneten, langen Nadeln, welche bei 183° schmelzen. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in beiden in der Hitze. Äther und Benzol lösen es fast nicht.

Benzalhippuryl-β-phenyl-α-alaninhydrazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_2C_6H_5)CO.NHN{:}CHC_6H_5$.

Eine wäßrige Lösung von 1 g Hydrazid wurde mit etwa 0,3 g Benzaldehyd geschüttelt, bis keine Ausscheidung mehr erfolgte. Der flockige, weiße Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert.

0,1327 g gaben, mit CuO verbrannt, 15,6 ccm N bei 22° u. 756 mm.

	Ber. für $C_{25}H_{24}O_3N_4$ (M = 428):		Gefunden:
N_4	56	13,11	13,24 %.

Benzalhippuryl-β-phenyl-α-alaninhydrazid schmilzt bei 158°. Es ist außer in heißem Alkohol in allen anderen Lösungsmitteln unlöslich.

Salzsaures Hippuryl-β-phenyl-α-alaninhydrazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_2C_6H_5)CO.NHNH_2,HCl$.

4,5 g Hippuryl-β-phenyl-α-alaninhydrazid wurden in 6 ccm mit Salzsäure gesättigtem absolutem Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Äther das salzsaure Hydrazid ausgefällt. Das flockig abgeschiedene Salz wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum über Kali getrocknet. Zur Analyse wurde die Substanz in wenig Alkohol gelöst und mit trockenem Äther wieder gefällt.

0,2027 g gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,0762 g AgCl.

	Ber. für $C_{18}H_{21}O_3N_4Cl$ (M = 376,5):		Gefunden:
Cl	35,5	9,41	9,29 %

Das salzsaure Hydrazid ist in Wasser außerordentlich leicht löslich, weniger in Alkohol. Es schmilzt unter Zersetzung bei 186°.

Hippuryl-β-phenyl-α-alaninazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH(CH_2C_6H_5)CO.N_3$.

Zu der in einer Kältemischung stark abgekühlten Lösung von 2 g salzsaurem Hydrazid in 12 ccm Wasser wurde eine eiskalte wäßrige Lösung von 0,35 g Natriumnitrit gegeben. Nach wenigen Augenblicken schied sich das Azid als allmählich erstarrendes Öl ab. Die Masse wurde fein zerrieben und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Die Stickstoffbestimmungen gaben hinreichend genaue Werte.

0,1217 g gaben, mit CuO verbrannt, 19,5 ccm N bei 19° u. 761 mm.
0,111 g gaben, mit CuO verbrannt, 16,61 ccm N bei 20° u. 762 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{17}O_3N_5$ (M = 351):		Gefunden: I.	II.
N_5	70	19,95	18,45	17,16 %

Das Azid bildet ein feines, weißes Pulver, das sich bei 70° zersetzt. Es ist löslich in Äther und Benzol.

Experimentell abgeschlossen März 1904.

42. Verkettung von Amidosäuren;

von

Theodor Curtius.

IX. Abhandlung.

Über das Verhalten der Säureazide zu Harnstoff und über die Einwirkung von Phenylcarbaminsäureazid auf Glykokoll;

von

Theodor Curtius und Wolfgang Lenhard.

Im Jahre 1883 hatte der eine von uns[1]) durch Zusammenschmelzen von Hippursäureester und Harnstoff Hippurylharnstoff, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCONH_2$, erhalten. Nach den Untersuchungen von Curtius und Heidenreich[2]) über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Harnstoff sollte Hippurylharnstoff mit Diamid das Hydrazid der Hippurylcarbaminsäure, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCO.NHNH_2$, liefern, deren Azid zu weiteren Kondensationen mit Harnstoff benutzt werden konnte. Dadurch mußten dann Verbindungen entstehen, in deren mehr oder weniger langen Kette der Carbaminsäurerest $(NHCO)''$ dieselbe Rolle spielt, wie in den Glycinketten das Glycyl $(NHCH_2CO)''$. Besonders interessant wegen der Beziehungen des Harnstoffs zu den Proteïnen war die Frage, ob die so erhaltenen Abkömmlinge der Amidokohlensäure etwa ähnliche Eigenschaften besäßen, wie die entsprechenden Derivate des Glykokolls und der übrigen Aminosäuren. Auch gemischte Ketten aus Glycin- und Carbaminsäureresten durften sich gewinnen lassen.

Die Versuche lehrten, daß aus Hippurazid und Harnstoff ein Hippurylharnstoff von der Zusammensetzung $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCONH_2$ nach Schotten-Baumann nicht erhalten werden kann. Dies war besonders schmerzlich, denn

---

[1]) Curtius, Ber. 16, 757 (1883).

[2]) Dies. Journ. [2] 52, 454 (1895).

die Ausbeute bei der Darstellung dieses Körpers durch Erhitzen von Hippursäureester und Harnstoff[1]) war, obwohl unter den verschiedensten Bedingungen gearbeitet wurde, so gering, daß wir davon Abstand nehmen mußten, die zu den beabsichtigten Versuchen notwendige, größere Menge Hippurylharnstoff auf diesem Wege zu gewinnen.

Wir versuchten nunmehr den bekannten Benzoylharnstoff dazu zu verwenden, Carbaminsäurereste mit einander zu verknüpfen.

In der Literatur fanden wir keine Angaben, daß man Benzoylharnstoff durch Vereinigung von Benzoylchlorid mit Harnstoff in wäßriger, alkalischer Lösung erhalten kann. Auch uns gelang es auf diese Weise nicht, trotz vieler Versuche, Benzoylharnstoff zu bereiten. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fiel stets nur Benzoësäure aus. Es war zu erwarten, daß auch Benzazid gegen eine alkalische Harnstofflösung das gleiche Verhalten zeigen würde, wie Benzoylchlorid. Diese Vermutung wurde durch mehrere Versuche bestätigt.

Benzoylharnstoff mußte daher nach den Angaben von Zinin[2]) durch unmittelbares Erhitzen von Harnstoff und Benzoylchlorid dargestellt werden. Die analoge direkte Vereinigung von Harnstoff mit Benzazid haben wir ebenfalls versucht. Am besten trägt man fein pulverisierten Harnstoff in das bei Sommertemperatur schon fast flüssige Azid ein, da beim umgekehrten Verfahren — Eintragen von Benzazid in geschmolzenen Harnstoff — ersteres explodiert. Indessen konnte hierbei die Bildung von Benzoylharnstoff unter Entwicklung von Stickstoffwasserstoff nicht beobachtet werden.

Säureamide gehen, wie bekannt, beim Behandeln mit Hydrazinhydrat[3]) unter Ammoniakentwicklung in Säurehydrazide über. Trägt man Benzoylharnstoff in Hydrazinhydrat ein, so entweicht in der Tat sofort Ammoniak in Strömen unter spontaner Erwärmung. Das kristallinisch erstarrende Produkt gibt aber beim Umkristallisieren nur Benzhydrazid, $C_6H_5CO.NHNH_2$, als schwerlöslichen Körper, indem das bei der Reaktion wohl zunächst entstehende Benzoylcarbaminsäurehydrazid,

[1]) Curtius, Ber. 16, 757 (1883).
[2]) Ann. Chem. 92, 404 (1854).
[3]) Dies. Journ. [2] 50, 276 (1894).

$C_6H_5CO.NHCO.NHNH_2$, unter dem hydrolysierenden Einfluß des Hydrazinhydrats im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzoylcarbaminsäurehydrazid}}{C_6H_5CO.NHCO.NHNH_2} + H_2O = \underset{\text{Benzhydrazid}}{C_6H_5CO.NHNH_2} + NH_3 + CO_2$$

in Benzhydrazid, Ammoniak und Kohlensäure zerfällt. Der Benzoylrest, welcher nach obigem nur so schwer in das Harnstoffmolekül eingeführt werden kann, wird also umgekehrt ebenso leicht wieder abgespalten.

Nachdem wir gefunden hatten, daß Säureazide, wie Hippur- oder Benzazid, welche so besonders leicht mit Amidosäuren reagieren, mit Harnstoff nicht in der gewünschten Weise vereinigt werden können, versuchten wir das schon bekannte Azid der Phenylcarbaminsäure, $C_6H_5NHCO.N_3$[1]), mit Harnstoff zu kombinieren. Beim Ansäuern der nach Schotten-Baumann eingeleiteten Reaktion entstand kein Niederschlag. In der gelb gefärbten Flüssigkeit konnte nach dem Entweichen der Kohlensäure Anilin nachgewiesen werden, sowie reichliche Mengen von Stickstoffwasserstoff. Der Harnstoff war also bei diesem Versuch überhaupt nicht in Reaktion getreten, sondern nur das Phenylcarbaminsäureazid nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Phenylcarbaminsäureazid}}{C_6H_5NHCO.N_3} + H_2O = \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2} + CO_2 + N_3H$$

hydrolytisch in Anilin, Kohlensäure und Stickstoffwasserstoff gespalten worden. Wir haben auch versucht, Biuret mit Phenylcarbaminsäureazid in alkalischer Lösung zu kuppeln. Auch hier wurde das Biuret nicht angegriffen, sondern nur das Azid verseift.

Aus diesen Beobachtungen geht also hervor, daß man mit Hilfe der Säureazide Säureradikale sehr wahrscheinlich überhaupt nicht in Harnstoff oder Harnstoffderivate einführen kann.

Wir haben weiter Phenylcarbaminsäureazid auf Glykokoll einwirken lassen. Aus der zu erwartenden Phenylcarbaminamidoessigsäure sollten Ester, Hydrazid und Azid dargestellt und letzteres von neuem mit Glycin kombiniert werden.

Durch Vereinignng von Phenylcarbaminsäureazid mit

---

[1]) Curtius u. Hofmann, dies. Journ. [2] 53, 530 (1896); Burkhardt, dies. Journ. [2] 58, 228 (1898).

Glykokoll in alkalischer Lösung erhielten wir leicht nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Phenylcarbaminsäureazid}}{C_6H_5NHCO.N_3} + \underset{\text{Glycin}}{NH_2CH_2COOH} = \underset{\text{Phenylcarbaminamidoessigsäure}}{C_6H_5NHCO.NHCH_2COOH} + N_3H$$

dieselbe, schön kristallisierende Phenylcarbaminamidoessigsäure, $C_6H_5NHCO.NHCH_2COOH$, welche Paal[1]) durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf Glykokoll im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Phenylisocyanat}}{C_6H_5NCO} + \underset{\text{Glycin}}{NH_2CH_2COOH} = \underset{\text{Phenylureïdoessigsäure}}{C_6H_5NHCO.NHCH_2COOH}$$

gewonnen und als Phenylureïdoessigsäure beschrieben hat.

Der in üblicher Weise mit verdünnter methylalkoholischer Salzsäure gewonnene Methylester, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO_2CH_3$, wurde durch Behandeln mit Hydrazinhydrat in Phenylcarbaminglycinhydrazid, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHNH_2$, übergeführt. Das Chlorhydrat dieses Hydrazids, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHNH_2, HCl$, wird leicht durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure erhalten. Zur weiteren Charakterisierung wurde das Benzalprodukt, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHN:CHC_6H_5$, dargestellt.

Mit Natriumnitrit lieferte das salzsaure Hydrazid in wäßriger Lösung das dem Hippurazid ähnliche Phenylcarbaminamidoessigsäureazid, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.N_3$. Mit Ammoniak wurde aus dem Azid Phenylcarbaminamidoessigsäureamid, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NH_2$, gewonnen, mit Anilin entstand in entsprechender Weise Phenylcarbaminamidoessigsäureanilid, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHC_6H_5$. Letzteres gab beim Behandeln mit salpetriger Säure das gelbliche, wenig beständige Phenylcarbaminamidoessigsäurenitrosoanilid, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.N(NO)C_6H_5$. p-Toluidin und Phenylcarbaminglycinazid vereinigten sich zu Phenylcarbaminglycin-p-toluidid, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHC_6H_4(CH_3)$, in gleicher Weise lieferte m-Toluylendiamin die Verbindung

$$C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHC_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases}.$$

Endlich erhielten wir durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenylcarbaminglycinazid Phenylcarbaminglycinphenylhydrazid, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHNHC_6H_5$.

[1]) Ber. 27, I, 975 (1894).

Beim Kochen von Phenylcarbaminamidoessigsäureazid mit absolutem Äthylalkohol entstand unter Stickstoffentwicklung das entsprechende Äthylurethan, $C_6H_5NHCO.NHCH_2NH.CO_2C_2H_5$. Die analoge Benzylverbindung von der Zusammensetzung $C_6H_5NHCO.NHCH_2NH.CO_2CH_2C_6H_5$ wurde aus dem Azid und Benzylalkohol bereitet.

Durch Vereinigung von Phenylcarbaminglycinazid mit Glykokollester erhielten wir Phenylcarbaminglycylglycinester, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO_2C_2H_5$, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Azid}}{C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.N_3} + \underset{\text{Glycinester}}{NH_2CH_2CO_2C_2H_5} =$$

$$\underset{\text{Phenylcarbaminglycylglycinester}}{C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO_2C_2H_5} + N_3H.$$

Aus dem Ester wurde durch Verseifung mit Barythydrat das Bariumsalz der Säure gewonnen. Dieses gab beim Fällen mit Silbernitrat das Silbersalz, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO_2Ag$. Letzteres wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und so die freie Phenylcarbaminglycylamidoessigsäure, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2COOH$, erhalten.

Phenylcarbaminglycylglycinester gab beim Kochen mit Hydrazinhydrat das Hydrazid, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2$, welches durch sein Benzalprodukt, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHN:CHC_6H_5$, charakterisiert wurde. Weiter wurden dargestellt die Acetonverbindung von der Formel, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHN:C(CH_3)_2$, und das salzsaure Salz, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2,HCl$.

Auf Zusatz von Natriumnitrit zur wäßrigen Lösung des salzsauren Hydrazids schied sich Phenylcarbaminglycylglycinazid, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.N_3$, als farbloser, schaumiger Niederschlag ab. Das Azid lieferte mit Phenylhydrazin Phenylcarbaminglycylglycinphenylhydrazid, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHNHC_6H_5$. Als das Azid mit Anilin in ätherischer Lösung stehen gelassen wurde, bildete sich nicht das normale Anilid, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHC_6H_5$, sondern unter Stickstoffentwicklung durch Umlagerung ein Harnstoffderivat von der Zusammensetzung $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2NH.CO.NHC_6H_5$. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Azid}}{C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.N_3} + C_6H_5NH_2 =$$

$$\underset{\text{Harnstoff}}{C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2NH.CO.NHC_6H_5} + N_2.$$

Es tritt also diejenige Umlagerung ein, welche man meistens nur bei energischerer Einwirkung von Anilin auf Säureazide beobachtet.[1]) Der so entstehende Harnstoff entwickelt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Formaldehyd und Kohlendioxyd, während die saure Lösung die Sulfate des Anilins, Glycins und Ammoniaks enthält. Dies ist ein sicherer Beweis für die angegebene Konstitution des Körpers, dessen Hydrolyse im Sinne folgender Gleichung erfolgen muß:

$$\underset{\text{Harnstoff}}{C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2NH.CO.NHC_6H_5} + 4H_2O =$$

$$\underset{\text{Anilin}}{2C_6H_5NH_2} + 2CO_2 + \underset{\text{Glycin}}{NH_2CH_2COOH} + 2NH_3 + \underset{\text{Formaldehyd}}{CH_2O}.$$

Beim Kochen von Phenylcarbaminglycylglycinazid mit Methylalkohol entsteht unter Stickstoffentwicklung das normale Methylurethan, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2NH.CO_2CH_3$, das mit verdünnter Schwefelsäure ebenfalls Formaldehyd und Kohlensäure entwickelt und demnach in entsprechender Weise hydrolysiert wird.

Phenylcarbaminglycylglycinazid wurde endlich von neuem mit Glykokollester kondensiert und so Phenylcarbaminbisglycylglycinester, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO_2C_2H_5$, erhalten. Aus letzterem ward durch Verseifung, wie oben bei dem um ein Glycyl ärmeren Ester näher beschrieben, das freie Phenylcarbaminbisglycylglykokoll, $C_6H_5NHCO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2COOH$, gewonnen. Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat wurde Phenylcarbaminbisglycylglycinester in das Hydrazid, $C_6H_5NHCO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2CO.NHNH_2$, verwandelt und aus diesem mit Benzaldehyd Benzalphenylcarbaminbisglycylglycinhydrazid, $C_6H_5NHCO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2CO.NHN{:}CHC_6H_5$, dargestellt. Das salzsaure Salz des Phenylcarbaminbisglycylglycinhydrazids, $C_6H_5NHCO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2CO.NHNH_2,HCl$, lieferte mit Nitrit Phenylcarbaminbisglycylglycinazid, $C_6H_5NHCO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2CO.N_3$, welch letzteres beim Kochen mit Alkohol in das erwartete

[1]) Curtius, dies. Journ. [2] 52, 217 (1895).

Äthylurethan, $C_6H_5NHCO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2NH.CO_2C_2H_5$, überging.

Von den drei Säuren: der Phenylcarbaminamidoessigsäure, der Phenylcarbaminglycylamidoessigsäure und der Phenylcarbaminbisglycylamidoessigsäure konnte nur die erste nach Schotten-Baumann erhalten werden. Von den beiden andern ließen sich aber durch unmittelbare Kondensation des betreffenden Azids mit dem Amidosäureester nach dem Verfahren von Hans Curtius[1]) die Ester der neuen Säuren gewinnen, aus denen dann die Säuren selbst auf dem angegebenen Weg bereitet werden konnten. Die Phenylcarbaminglycylamidoessigsäure erhielten wir ferner durch Vereinigung von Phenylcarbaminazid mit Glycylglycin in alkalischer Lösung nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Azid}}{C_6H_5NHCO.N_3} + \underset{\text{Glycylglycin}}{NH_2CH_2CO.NHCH_2COOH} = \underset{\text{Phenylcarbaminglycylglycin}}{C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2COOH} + N_3H.$$

Alle drei Säuren sind farblose Substanzen und zeigen in ihren Eigenschaften gewisse Gesetzmäßigkeiten; mit wachsender Zahl der Glycinreste im Molekül steigt die Löslichkeit in Wasser, aber auch die Neigung beim Kochen damit wieder zu zerfallen, und sinkt die Kristallisationsfähigkeit. Die Phenylcarbaminamidoessigsäure kristallisiert leicht und schön, löst sich schwer in heißem Wasser und ist beim Kochen damit beständig. Die zweite Säure wird weniger leicht kristallinisch erhalten, ist in warmem Wasser schon beträchtlich löslich, wird aber bei längerem Kochen der wäßrigen Lösung zersetzt. Die dritte Säure endlich zeigt in frisch gefälltem Zustand colloïdalen Charakter, ist sehr schwer kristallisierbar, löst sich noch leichter in heißem Wasser und ist die unbeständigste unter den drei Homologen. Der Schmelzpunkt der zweiten Säure liegt tiefer als der der ersten, der Schmelzpunkt der dritten Säure wieder höher als der der zweiten, aber doch noch tiefer als der der ersten. Die Zersetzlichkeit der beiden höhermolekularen Säuren äußert sich darin, daß dieselben beim

[1]) Ber. 37, II, 1299, Anm. 2 (1904). Siehe ferner die vorstehende VI. Abhandlung.

Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Glykokoll schließlich wieder in die einfachste Säure, die Phenylcarbaminamidoessigsäure, übergehen. Daher steigt beim öfteren Umkristallisieren aus heißem Wasser ihr Schmelzpunkt, und bleibt erst dann konstant, wenn dieselben vollständig in Phenylcarbaminamidoessigsäure umgewandelt sind. Alle drei Säuren sind in kalten wäßrigen Alkalien unter Bilduug der entsprechenden Salze leicht löslich und werden auf Zusatz von Mineralsäuren unverändert wieder abgeschieden. Ihre verschiedene Beständigkeit kommt auch im Verhalten der Silbersalze zum Ausdruck: das Silbersalz der ersten Säure[1]) ist ziemlich lichtbeständig und läßt sich aus heißem Wasser unzersetzt umkristallisieren, das der nächst höheren Säure ist schon stark lichtempfindlich und erleidet beim Umkristallisieren schwache Zersetzung, das phenylcarbaminbisglycylamidoessigsaure Silber endlich schwärzt sich schon in feuchtem Zustand sehr schnell und wird beim Kochen mit Wasser völlig verändert. Unter den drei Säuren geben nur die höchstmolekulare, die Phenylcarbaminbisglycylamidoessigsäure, und ihre Abkömmlinge mit Fehlingscher Lösung deutliche Biuretreaktion, eine Erscheinung, die auch bei den Säuren der Benzoylglycylreihe zuerst bei der Benzoylbisglycylamidoessigsäure[2]) beobachtet wird.

Die oben erwähnte Gesetzmäßigkeit, daß mit Zunahme der im Molekül vorhandenen Glycyle die Beständigkeit der Säuren, ihre Löslichkeit, sowie ihre Kristallisationsfähigkeit abnimmt, findet sich auch bei ihren Estern, Hydraziden und Aziden. Außerdem steigen bei all diesen Derivaten die Schmelzpunkte.

Die drei Ester bilden farblose, kristallinische Körper und werden durch verdünnte Alkalien, die der zweiten und dritten Säure schon durch Kochen mit Wasser leicht verseift. Mit wachsender Länge der Kette nimmt ihre Löslichkeit in Chloroform, Benzol und besonders in Aceton ab.

Die Hydrazide sind gleichfalls farblose, kristallisierende Substanzen, deren Löslichkeit in heißem Wasser ebenso mit steigender Anzahl der Glycyle geringer wird.

---

[1]) Paal, Ber. 27, I, 976 (1894).

[2]) Ber. 35, III, 3228 (1902). Siehe ferner die vorstehende II. Abhandlung.

Auch die Azide sind farblose, aber weniger leicht kristallisierbare Verbindungen, die wiederum um so zersetzlicher sind, je größer das Molekül ist. Am besten lösen sie sich in Aceton, doch nimmt auch hier die Löslichkeit mit der Verlängerung der Kette ab, ebenso wie die Eigenschaft, beim Erhitzen in der Flamme unter Rauchentwicklung zu verpuffen.

Schmelzpunkte des Phenylcarbaminglycins und seiner Homologen, sowie deren Ester, Hydrazide und Azide.

Phenylcarbaminglycin	194°[1])
Phenylcarbaminglycylglycin	176°
Phenylcarbaminbisglycylglycin	ca. 184°
Phenylcarbaminglycinäthylester	114°[1])
Phenylcarbaminglycylglycinäthylester	165°
Phenylcarbaminbisglycylglycinäthylester	203°
Phenylcarbaminglycinhydrazid	186,5°
Phenylcarbaminglycylglycinhydrazid	206°
Phenylcarbaminbisglycylglycinhydrazid	241°
Phenylcarbaminglycinazid	92°
Phenylcarbaminglycylglycinazid	108°
Phenylcarbaminbisglycylglycinazid	ca. 160°—170°

Experimentelles.

Über das Verhalten der Säureazide zu Harnstoff.

Versuche, Hippurylharnstoff, $C_6H_5CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCONH_2$, durch Vereinigung von Hippurazid mit Harnstoff in alkalischer Lösung zu erhalten.

Zu einer wäßrigen Lösung von 2 g Harnstoff wurde wenig verdünnte Natronlauge gesetzt und in die stets alkalisch gehaltene Flüssigkeit in kleinen Portionen eine durch Zerreiben von 6 g frisch dargestelltem Hippurazid mit Wasser gewonnene Paste bei andauerndem Rühren eingetragen. Unter vorübergehender Fluorescenz löste sich das Azid anfangs leichter, später immer schwerer auf. Von ungelöst gebliebenen Teilchen wurde abfiltriert und die klare, rotgelb gefärbte Flüssigkeit in einer Kältemischung stark abgekühlt. Der

[1]) Paal, Ber. 27, I, 975 (1894).

hierauf mit verdünnter Salzsäure abgeschiedene Körper erwies sich als Hippursäure. Weitere Versuche wurden mit stärkerer Natronlauge, sowie mit verdünnter und konzentrierter Kalilauge und Sodalösung angestellt, ohne das Resultat zu ändern.

Hierauf wurde in eine Lösung von 2 g Harnstoff in alkoholischer Natronlauge eine alkoholische Lösung von 6 g Hippurazid eingetragen, um durch Ansäuern des Gemisches Hippurylharnstoff zu gewinnen. Die Versuche wurden alsdann in gleicher Weise mit 2 g Harnstoff uud 3 g Azid, mit 2 g Harnstoff und 2 g Azid in wäßriger, wie in alkoholischer Lösung wiederholt. Es konnte stets nur Hippursäure erhalten werden. Mit dem gleichen, negativen Ergebnis haben wir ferner versucht, mehrere Moleküle Harnstoff in alkalischer Lösung auf ein Molekül Hippurazid einwirken zu lassen. Beim Ansäuern mit Salz- oder Essigsäure, Salpeter- oder Schwefelsäure entstand immer nur Hippursäure. Öfters ausgeführte Bestimmungen des in den sauren Filtraten enthaltenen Harnstoffes mit alkalischer Bromlösung ergaben, daß die gesamte zum Versuch angewandte Menge des Harnstoffs noch unverändert vorhanden war.

Dibenzaminodioxytetrol,

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO.NHCH{-}CO \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad CO{-}CHNH.COC_6H_5 \end{array}.$$

Bei einem Versuche, bei welchem 20 g Harnstoff, die in 200 ccm 6 prozent. Natronlauge gelöst waren, im Verlaufe einer Stunde mit 20 g frisch dargestelltem Hippurazid unter kräftigem Umrühren zusammengebracht wurden, bildete sich eine starke, gelbgrün gefärbte Emulsion, die sich nach längerem ruhigem Stehen absetzte. Der ausgeschiedene Körper wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Eine auf dem Platinblech verkohlte Probe hinterließ einen glühbeständigen, stark alkalisch reagierenden Rückstand. Es lag also offenbar das Natronsalz einer Verbindung vor. Um zur alkalifreien Substanz zu gelangen, wurde dasselbe in heißem Wasser gelöst und die warme Flüssigkeit mit einem Überschuß von konzentrierter Salzsäure versetzt. Beim Erkalten schieden sich zunächst Öltröpfchen aus, die aber rasch zu Kristallen erstarrten. Letztere wurden mit

Wasser gewaschen, aus heißem Alkohol umkristallisiert und so in schönen, schwach gelblich gefärbten, zu Rosetten vereinigten Nädelchen erhalten. Beim Erhitzen auf 110° verlieren die Kristalle unter Zusammensintern Wasser und bilden nach völligem Entwässern eine glasig spröde Masse, die scharf bei 137,5° schmilzt. Das Filtrat, aus dem beim Ansäuern Hippursäure ausfiel, wurde wie oben auf seinen Harnstoffgehalt untersucht. Auch hier war aller Harnstoff noch unverändert in der Lösung vorhanden.

Der gewonnene Körper ist ein bereits von Rügheimer[1]) durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester dargestelltes Tetrolderivat, das Dibenzaminodioxytetrol vom Schmelzp. 137,5°:

$$C_6H_5CO.NHCH{-}CO$$
$$\quad\quad\quad

Darstellung von Hippurylharnstoff, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCONH_2$, aus Hippursäureester und Harnstoff.[1])

Es ist uns nicht gelungen, durch Zusammenschmelzen von Hippursäureester und Harnstoff und Erhitzen auf 150°—165° eine Ausbeute an dem von Curtius bereits früher ebenso dargestellten und beschriebenen Hippurylharnstoff zu erzielen, welche dazu eingeladen hätte, eine größere Menge Substanz nach diesem Verfahren zu bereiten.

Der Harnstoff zeigte die von Curtius angegebenen Eigenschaften.

0,1001 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2001 g CO_2 u. 0,0483 g H_2O.
0,0911 g gaben, mit CuO verbrannt, 14,8 ccm N bei 15° u. 766 mm.

	Ber. für $C_{10}H_{11}O_3N_3$ (M = 221):		Gefunden:
C_{10}	120	54,30	54,51 %
H_{11}	11	5,00	5,40 „
N_3	42	19,00	19,19 „.

Darstellung von Benzoylharnstoff, $C_6H_5CO.NHCONH_2$.

In eine schwach alkalisch gehaltene Lösung von 2 g Harnstoff in wenig Wasser wurden unter Umschütteln ca. 4 g Benzoylchlorid eingetragen. Nach gelindem Erwärmen und nachherigem Abkühlen wurde angesäuert. Das erhaltene Produkt bestand nur aus Benzoësäure. Den gleichen Versuch haben wir vielfach mit abgeänderten Mengen- und Lösungsverhältnissen wiederholt, aber auch in der Kälte immer nur Benzoësäure erhalten; der Harnstoff blieb unangegriffen.

Mit Benzazid, $C_6H_5CO.N_3$, wurden ähnliche Versuche und mit denselben Abänderungen in alkalischer Lösung ausgeführt. Zum Ansäuern der Flüssigkeit ward Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Essigsäure verwandt. In allen Fällen wurde auch hier nur Benzoësäure in nahezu berechneter Menge zurückerhalten.

In ca. 2 g im Reagenzglas geschmolzenen und auf 135° erhitzten Harnstoff wurden in ganz kleinen Portionen 5 g Benzazid eingetragen. Es erfolgten jedesmal kleine Explosionen. Nach Beendigung der Reaktion wurde der harzige Rückstand mit Äther ausgezogen, bei dessen Verdampfen nur wenig

[1]) Curtius, Ber. 16, 757 (1883).

einer stark klebrigen Masse zurückblieb, die beim Umkristallisieren keinen Benzoylharnstoff lieferte. Das in Äther unlösliche Produkt wurde aus Alkohol umkristallisiert; es erwies sich als unveränderter Harnstoff, wie am Schmelzpunkt und durch die Überführung in Biuret erkannt wurde.

2 g Benzazid wurden in einem Uhrgläschen auf der Hand zum Schmelzen gebracht und das flüssige Azid in kleinen Anteilen mit 0,8 g Harnstoff versetzt. Letzterer löste sich in dem geschmolzenen Azid ohne gewaltsame Zersetzung nahezu völlig auf. Stickstoffwasserstoffabspaltung konnte aber nicht wahrgenommen werden. Das Gemenge erstarrte beim Erkalten kristallinisch. Durch Äther wurde nur unverändertes Benzazid ausgezogen. Der Rückstand war in Alkohol löslich und enthielt unangegriffenen Harnstoff. Dieser Versuch wurde dadurch etwas modifiziert, daß die, wie oben beschrieben, dargestellte Lösung von Harnstoff in Benzazid 6 Stunden bis zu 70° erhitzt wurde. Auch hierbei entstand kein Stickstoffwasserstoff. Bei 70° begann ein Gas zu entweichen, das schwach sauer reagierte; gleichzeitig trat Geruch nach Benzoësäure auf. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Äther extrahiert. Der Rückstand löste sich völlig in Eiswasser.

Benzoylharnstoff wurde nunmehr nach Zinin[1]) durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Harnstoff dargestellt. Die Gewinnung des Körpers nach dessen Angaben durch Erhitzen von zwei Äquivalenten (18 g) getrocknetem Harnstoff mit einem Äquivalent (21 g) Benzoylchlorid auf 150° bis höchstens 165° gab wenig gute Ausbeute. Es war kaum möglich, die Temperatur nach Eintritt der sehr stürmisch verlaufenden Reaktion bei 165° zu erhalten. Fast bei allen Versuchen stieg dieselbe bis gegen 190°. Das erhaltene Produkt wurde mit heißem Alkohol ausgezogen, dabei blieb ein weißes Pulver in großen Mengen zurück, das sich als Cyanursäure erwies. Aus dem heißen alkoholischen Auszug kristallisierte Benzoylharnstoff (11,3 g) in kleinen Blättchen. Dieselben wurden noch mehrmals aus ammoniakhaltigem Wasser umkristallisiert, um die anhaftende Cyanursäure völlig zu entfernen. Erhalten wurden nur 5,4 g reiner Benzoylharnstoff, entsprechend 22 %, welcher die von Zinin angegebenen Eigenschaften zeigte.

[1]) Ann. Chem. 92, 404 (1854).

Versuche zur Darstellung von Benzoylcarbaminsäurehydrazid, $C_6H_5CO.NHCO.NHNH_2$.

Eine kochende Lösung von 6 g Benzoylharnstoff in 200 ccm absolutem Alkohol wurde mit ca. 2,5 g Hydrazinhydrat versetzt und 2 Stunden, bei weiteren Versuchen 4, 6, 8 und 10 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. In allen Fällen schied die Flüssigkeit beim Erkalten nur unveränderten Benzoylharnstoff wieder aus, wie sich aus nachstehender Analyse ergibt:

0,2787 g gaben, mit CuO verbrannt, 41,6 ccm N bei 15° u. 744 mm.

	Ber. für $C_8H_8O_2N_2$ (M = 164):		Gefunden:
N_2	28	17,07	17,06 %.

Auch bei Anwendung von überschüssigem Hydrazinhydrat unter noch stärkerer Verdünnung mit Alkohol, sowie beim Erhitzen von zwei oder mehreren Molekülen Benzoylharnstoff in alkoholischer Lösung mit einem Molekül Hydrazinhydrat wurde der Harnstoff nicht angegriffen.

Darauf ließen wir ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels Benzoylharnstoff auf Hydrazinhydrat einwirken. Trägt man fein gepulverten Benzoylharnstoff in kleinen Anteilen in überschüssiges Hydrazinhydrat ein, so tritt starke Ammoniakentwicklung unter Selbsterwärmung auf, wobei das Gemisch zu einer festen Kristallmasse erstarrt. Zahlreiche, analoge Versuche ergaben dasselbe Resultat. Zur Entfernung des überschüssigen Hydrazinhydrats wurde das Produkt längere Zeit im Vakuum getrocknet und dann mehrmals aus Chloroform umkristallisiert. Der so erhaltene Körper besaß alle Eigenschaften des Benzhydrazids. Schmelzp. 112°.

0,2007 g gaben, mit CuO verbrannt, 28,4 ccm N bei 16° u. 756 mm.

	Berechnet für $C_8H_9O_2N_3$ (M = 179): (Benzoylcarbaminhydrazid)		Berechnet für $C_7H_8ON_2$ (M = 136): (Benzhydrazid)		Gefunden:
N_3	42	23,46	N_2 28	20,59	20,63 %.

Zur Charakterisierung wurde das erhaltene Benzhydrazid durch Schütteln der wäßrigen Lösung mit Benzaldehyd in Benzalbenzhydrazid, $C_6H_5CO.NHN:CHC_6H_5$, vom Schmelzpunkt 202°[1]) übergeführt.

Die Entstehung von Benzhydrazid erklärt sich dadurch,

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 301 (1894).

daß das Hydrazinhydrat den Harnstoff aus der Verbindung verdrängt.

Phenylcarbaminsäurehydrazid, $C_6H_5NHCO.NHNH_2$.

Monophenylharnstoff wurde in sehr guter Ausbeute nach den Angaben von Weith[1]) erhalten und daraus Phenylcarbaminsäurehydrazid nach dem Verfahren von Burkhardt[2]) mit folgenden Abänderungen dargestellt.

140 g Monophenylharnstoff wurden mit so viel absolutem Alkohol versetzt, daß beim Kochen am Rückflußkühler eben Lösung eintrat. Nach Zusatz von 55 g Hydrazinhydrat wurde das Gemisch in einem Ölbade ca. 30—40 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt, bis nur noch wenig Ammoniak entwich. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die noch warme Mischung, die eine graugrüne Farbe angenommen hatte, über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator vom überschüssigen Hydrazinhydrat völlig befreit. Das gelbe, schwer bewegliche Öl erstarrte kristallinisch. Die gesamte Kristallmasse wurde auf ein Filter gebracht und mit viel Äther gewaschen, bis die dem Produkt anhaftende gelbe Färbung verschwunden war. Die aus heißem Wasser umkristallisierte Substanz zeigte das angegebene Verhalten. Schmelzp. 122°. Die Ausbeute betrug bis zu 90 %.

Salzsaures Phenylcarbaminsäurehydrazid wurde von Burkhardt[3]) in der Weise gewonnen, daß er 2 g Phenylcarbaminsäurehydrazid in 20 ccm absolutem Alkohol löste und in 10 ccm konzentrierte Salzsäure eingoß. Es bildete sich ein weißer Niederschlag, der abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und aus Wasser umkristallisiert wurde.

Auf folgende Weise gelang es, eine nahezu quantitative Ausbeute zu erzielen: 75 g reines Phenylcarbaminsäurehydrazid wurden in wenig über Kalk destilliertem Alkohol suspendiert und unter Eiskühlung und Umschütteln trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Hierauf wurde viel absoluter Äther zugesetzt, um das salzsaure Salz, das sich zum Teil schon abgeschieden hatte, vollends zu fällen. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit viel absolutem Äther bildet

[1]) Ber. 9, 820 (1876).
[2]) Dies. Journ. [2] 58, 220 (1898). [3]) Ebenda.

das Salz eine schneeweiße Kristallmasse, die nach dem Trocknen im Vakuum vollkommen rein ist.

Versuche, Phenylcarbaminsäureazid, $C_6H_5NHCO.N_3$, mit Harnstoff zu vereinigen.

3 g nach dem Verfahren von Burkhardt[1]) dargestelltes Phenylcarbaminsäureazid wurden in kleinen Anteilen langsam in eine natronalkalisch gehaltene Lösung von 1,5 g Harnstoff in wenig Wasser unter starkem Umschütteln eingetragen. Von ungelöst Gebliebenem wurde abfiltriert und das Filtrat in einer Kältemischung stark abgekühlt. Bei tropfenweisem Zusatz von Salzsäure trat stürmische Kohlensäureentwicklung ein, daneben bildete sich Stickstoffwasserstoff, ohne daß jedoch selbst nach längerem Stehen eine Fällung entstand. Die Lösung war intensiv gelb gefärbt und enthielt Anilin, das aus der wieder alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Wasserdampf übergetrieben werden konnte. Der Harnstoff war nicht in Reaktion getreten. Auch bei Anwendung anderer Mengen- und Lösungsverhältnisse reagierten Harnstoff und Phenylcarbaminsäureazid in alkalischer Lösung nicht miteinander.

Versuch, Biuret mit Phenylcarbaminsäureazid in alkalischer Lösung zu kondensieren.

In eine wäßrige, natronalkalische Lösung von 2 g Biuret wurden unter Umschütteln ca. 3 g frisch dargestelltes Phenylcarbaminsäureazid eingetragen. Die filtrierte Flüssigkeit wurde in einer Kältemischung gut abgekühlt und alsdann mit Salzsäure stark angesäuert. Hierbei entwich lebhaft Kohlensäure, zugleich trat Geruch nach Stickstoffwasserstoff auf. Auch nach längerem Stehen schied sich aus der Flüssigkeit kein Niederschlag ab. In der gelb gefärbten Lösung ließ sich wiederum Anilin nachweisen.

Über die Einwirkung von Phenylcarbaminsäureazid auf Glykokoll.

Phenylcarbaminamidoessigsäure, $C_6H_5NHCO.NHCH_2COOH$.

3,5 g Phenylcarbaminsäureazid wurden in einer Reibschale mit so viel Wasser innig verrieben, bis ein dünnflüssiger

[1]) Ebenda.

Brei entstanden war. Dieser wurde in kleinen Mengen in eine alkalisch gehaltene Lösung von 2 g fein gepulvertem Glykokoll in wenig Wasser unter ständigem Rühren langsam eingetragen. Dann wurde von Spuren ungelöster Substanz abgesaugt, die klare, rötlich gefärbte Lösung in einer Kältemischung abgekühlt und unter Umschütteln tropfenweise konzentrierte Salzsäure so lange zugefügt, bis sich unter lebhafter Stickstoffwasserstoffentwicklung die Phenylcarbaminamidoessigsäure als kleinkörniger, weißer Niederschlag abschied. Letzterer wurde nach kurzem Stehen abfiltriert und mehrmals aus heißem Wasser umkristallisiert. Es wurden bis zu 80 % der theoretischen Ausbeute gewonnen.

Die Säure zeigte alle Eigenschaften der von Paal[1]) aus Phenylisocyanat und Glykokoll gewonnenen Phenylureïdoessigsäure.

0,2062 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,4223 g CO_2 u. 0,0949 g H_2O.
0,2433 g gaben, mit CuO verbrannt, 31,8 ccm N bei 22° u. 747 mm.

	Ber. für $C_9H_{10}O_3N_2$ (M = 194):		Gefunden:
C_9	108	55,67	55,85 %
H_{10}	10	5,15	5,15 „
N_2	28	14,43	14,47 „.

Phenylcarbaminamidoessigsäuremethylester, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO_2CH_3$.

10 g fein gepulverte Phenylcarbaminamidoessigsäure wurden mit etwa der fünffachen Menge reinem Methylalkohol übergossen. Hierauf wurde bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas eingeleitet, wobei vollkommene Auflösung eintrat. Die noch heiße Flüssigkeit wurde über Kali im Vakuumexsikkator eingedunstet. Der Rückstand bildete ein schwach gelblich gefärbtes Öl, das beim Zufügen einiger Eisstücke und etwas Eiswasser zu einer schneeweißen Kristallmasse erstarrte. Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol wurden schöne, wohlausgebildete, farblose Säulen erhalten, die bei 143° unzersetzt schmolzen. Durch verdünntes Alkali wird der Ester leicht verseift. Er ist leicht löslich in warmem Methylalkohol, absolutem Äthylalkohol, Benzol und Chloroform, sowie in kaltem Aceton. Die Ausbeute betrug 56 %.

[1]) Ber. 27, I, 975 (1894).

0,1749 g gaben, mit CuO verbrannt, 21,1 ccm N bei 21° u. 760 mm.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_3N_2$ (M = 208):		Gefunden:
N_2	28	13,46	13,70 %.

Phenylcarbaminamidoessigsäureäthylester, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO_2C_2H_5$.

Dieser Ester wurde nach den Angaben von Paal[1]) dargestellt. Die Ausbeute betrug nur bis zu 40 %, die Darstellung des Methylesters ist daher vorteilhafter. Die Eigenschaften des Äthylesters stimmten mit den von Paal angegebenen überein.

Phenylcarbaminamidoessigsäurehydrazid, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHNH_2$.

Eine Lösung von 6 g Phenylcarbaminamidoessigsäuremethylester in Alkohol wurde mit 2 g (etwas mehr als der berechneten Menge) Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad am Rückflußkühler ca. 2—3 Stunden zu gelindem Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten war die ganze Flüssigkeit zu einer weißen Kristallmasse erstarrt, die abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mehrmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurde. Durch Einengen des Filtrats konnten weitere Mengen Hydrazid gewonnen werden. Die Verbindung kristallisiert in langen, schmalen, zu Rosetten vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 186,5° und ist schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser und siedendem Alkohol. Die Ausbeute betrug 70 % der Theorie.

I. 0,1672 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3194 g CO_2 u. 0,0887 g H_2O.
0,1494 g gaben, mit CuO verbrannt, 35,6 ccm N bei 19° u. 754 mm.

II. 0,1003 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,1919 g CO_2 u. 0,0532 g H_2O.
0,1256 g gaben, mit CuO verbrannt, 30,4 ccm N bei 22° u. 754 mm.

	Berechnet für $C_9H_{12}O_2N_4$ (M = 208):		Gefunden: I.	II.
C_9	108	51,92	52,09	52,18 %.
H_{12}	12	5,75	5,30	5,30 „
N_4	56	26,95	27,15	27,20 „.

Salzsaures Phenylcarbaminamidoessigsäurehydrazid, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHNH_2$, HCl.

5 g fein gepulvertes Hydrazid wurden in wenig über Kalk destilliertem Alkohol suspendiert und unter Eiskühlung

[1]) Ber. 27, I, 976 (1894).

trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Aus der zuerst entstandenen Lösung schied sich das salzsaure Salz als feinpulvriger, weißer Niederschlag ab. Durch Zusatz von viel absolutem Äther wurde die Fällung vervollständigt, der Niederschlag abgesaugt, in heißem absolutem Alkohol gelöst und von neuem mit trockenem Äther gefällt. Das so erhaltene, reine salzsaure Hydrazid wurde abfiltriert, mit Äther ausgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Es bildet farblose Kristallkörnchen, die bei 191° unter starker Zersetzung schmelzen.

0,1251 g gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,0733 g AgCl.

	Ber. für $C_9H_{13}O_2N_4Cl$ (M = 244,5):		Gefunden:
Cl	35,5	14,52	14,49 %.

Benzalphenylcarbaminamidoessigsäurehydrazid, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHN:CHC_6H_5$.

Eine wäßrige Lösung des Hydrazids wurde unter kräftigem Umschütteln tropfenweise mit Benzaldehyd versetzt, bis auf weiteren Zusatz keine Abscheidung mehr eintrat. Das erhaltene Produkt wurde abgesaugt und zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds mit Alkohol und Äther gewaschen. Man erhält so einen in fast allen Lösungsmitteln schwer löslichen Körper. Aus einer Lösung in etwa der 100 fachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols scheidet er sich nach mehrtägigem Stehen in kleinen, farblosen, glänzenden Blättchen ab, die bei 227° unter Zersetzung schmelzen.

0,1183 g gaben, mit CuO verbrannt, 20,1 ccm N bei 21° u. 754 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_2N_4$ (M = 296):		Gefunden:
N_4	56	18,92	19,18 %.

Phenylcarbaminamidoessigsäureazid, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.N_3$.

10 g salzsaures Phenylcarbaminamidoessigsäurehydrazid werden in viel Eiswasser gelöst, filtriert, und 3 g (die berechnete Menge) in Wasser gelöstes Natriumnitrit unter Umrühren zugefügt. Nach kurzer Zeit beginnt die klare Flüssigkeit sich zu trüben und das in Wasser unlösliche Azid abzuscheiden. Man trägt Eisstücke ein, bis sich die schneeweiße, schaumige Kristallmasse über der klaren Mutterlauge abgesetzt hat. Darauf wird abgesaugt, mit viel Eiswasser nachgewaschen und auf Ton im Vakuum getrocknet. Phenylcarbaminglycinazid

bildet feine, dicht zusammengebackene, fettglänzende Nadeln, die bei 92° unter stürmischer Zersetzung schmelzen. Es ist ziemlich leicht löslich in kaltem absolutem Alkohol, schwerer in Äther. Verdunstet man seine Auflösung in Aceton, so erscheint die Substanz schwach bräunlich gefärbt. Das frisch dargestellte Azid löst sich leicht und klar in verdünnter Natronlauge ohne Fluorescenzerscheinung. Auf der Zunge erzeugt es ein schwaches Brennen; sein Staub reizt etwas zum Nießen. Auf einem Spatel über der Flamme erhitzt, verpufft es wie Hippurazid unter starker Rauchentwicklung ohne Knall und hinterläßt einen gelblich gefärbten Öltropfen, der rasch kristallinisch erstarrt. Die Ausbeute betrug 90—92 %.

Phenylcarbaminamidoessigsäureamid, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NH_2$.

2 g fein gepulvertes Azid wurden in 20 g Äther suspendiert und trockenes Ammoniakgas unter Umschütteln eingeleitet. Die ausgeschiedene, schwammige Kristallmasse wurde nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank abgesaugt, mit wenig Eiswasser ausgewaschen und dann aus heißem Wasser umkristallisiert. Phenylcarbaminamidoessigsäureamid bildet sehr schöne, farblose, radial angeordnete Nadeln, die bei 201° unzersetzt schmelzen. Es löst sich schon in der Kälte in Aceton, ebenso in absolutem Alkohol und heißem Wasser, ist dagegen in Benzol und Chloroform unlöslich.

0,1921 g gaben, mit CuO verbrannt, 36,9 ccm N bei 20° u. 759 mm.

	Ber. für $C_9H_{11}O_2N_3$ (M = 193):		Gefunden:
N_3	42	21,77	21,95 %.

Phenylcarbaminamidoessigsäureanilid, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHC_6H_5$.

2 g frisch dargestelltes, in viel absolutem Alkohol suspendiertes Azid wurden mit der berechneten Menge (1 g) reinem Anilin versetzt und 2 Tage unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Der schwach gelblich gefärbte Niederschlag wurde abgesaugt und zweimal aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Phenylcarbaminamidoessigsäureanilid bildet kleine, farblose Nädelchen vom Schmelzp. 214°. Es ist leicht löslich in kaltem Aceton und in warmem absolutem Alkohol. Von heißem Wasser, Benzol und Chloroform wird es fast gar nicht aufgenommen.

0,1102 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,271 g CO_2 u. 0,0584 g H_2O.
0,1184 g gaben, mit CuO verbrannt, 16,2 ccm N bei 18° u. 758 mm.

	Ber. für $C_{15}H_{15}O_2N_3$ (M = 269):		Gefunden:
C_{15}	180	66,91	67,07 %
H_{15}	15	5,58	5,88 „
N_3	42	15,61	15,76 „.

Phenylcarbaminamidoessigsäurenitrosoanilid, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.N(NO)C_6H_5$.

Phenylcarbaminamidoessigsäureanilid wurde in Eisessig gelöst und in die durch eine Kältemischung gekühlte Flüssigkeit Salpetrigsäuregas eingeleitet, bis Grünfärbung eingetreten war. Die Lösung wurde sodann in viel Eiswasser eingegossen. Hierbei schied sich ein schwach gelblich gefärbter Niederschlag ab, der abfiltriert, gut mit Eiswasser gewaschen und über Nacht im Vakuumexsikkator getrocknet wurde. Man erhält so ein gelbliches Pulver, welches bei 131° unter Zersetzung schmilzt. Nitrosophenylcarbaminamidoessigsäureanilid läßt sich aus Äther oder Alkohol, worin es sich unter Braunfärbung löst, nicht unzersetzt umkristallisieren. Es zeigt die Liebermannsche Reaktion.

I. 0,1670 g gaben, mit CuO verbrannt, 28,4 ccm N bei 25° u. 756 mm.
II. 0,1269 g gaben, mit CuO verbrannt, 21,6 ccm N bei 23° u. 756 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_3N_4$ (M = 298):		Gefunden: I.	II.
N_4	56	18,80	18,88	19,09 %.

Phenylcarbaminamidoessigsäureparatoluidid, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHC_6H_4(CH_3)$.

2 g in absolutem Äther suspendiertes Azid wurden mit 1 g fein gepulvertem p-Toluidin versetzt und unter zeitweiligem Umschütteln zwei Tage stehen gelassen. Die ausgeschiedene Kristallmasse wurde abfiltriert und aus heißem absolutem Alkohol umkristallisiert. Die so gewonnenen, farblosen Nädelchen schmolzen bei 229°. Die Substanz löst sich leicht in kaltem Aceton sowie in heißem absolutem Alkohol, ist dagegen in Wasser, Benzol und Chloroform auch in der Wärme so gut wie unlöslich.

0,186 g gaben, mit CuO verbrannt, 25 ccm N bei 23° und 756 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{17}O_2N_3$ (M = 283):		Gefunden:
N_3	42	14,85	15,07 %.

Phenylcarbaminamidoessigsäureazid und m-Toluylendiamin,

$$C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHC_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases}.$$

Diese Verbindung wurde wie die vorige erhalten. Aus heißem absolutem Alkohol kristallisiert die Substanz in feinen, farblosen, verfilzten Nädelchen vom Schmelzp. 193°. Sie löst sich leicht in kaltem Aceton und warmem absolutem Alkohol, wird dagegen von Wasser, Benzol und Chloroform so gut wie gar nicht aufgenommen.

0,1158 g gaben, mit CuO verbrannt, 19,8 ccm N bei 26° u. 755 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{18}O_2N_4$ (M = 298):		Gefunden:
N_4	56	18,79	18,86 %.

Phenylcarbaminamidoessigsäurephenylhydrazid, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHNHC_6H_5$.

2 g Phenylcarbaminamidoessigsäureazid wurden in absolutem Äther suspendiert und nach Zusatz von 1 g Phenylhydrazin, wie bei der Darstellung der vorher beschriebenen Ammoniakderivate, einige Tage stehen gelassen. Die schwach gelblich gefärbte Kristallmasse wurde zweimal aus sehr viel absolutem Alkohol umkristallisiert. Man erhält so centimeterlange, silberglänzende, lanzettförmige Blättchen, welche in heißem Wasser, Aceton, Benzol und Chloroform nahezu unlöslich sind und bei 227° schmelzen.

0,1336 g gaben, mit CuO verbrannt, 23,8 ccm N bei 22° u. 753 mm.

	Ber. für $C_{15}H_{16}O_2N_4$ (M = 284):		Gefunden:
N_4	56	19,72	19,99 %.

Phenylcarbaminamidoessigsäureazid und Äthylalkohol. (Urethanbildung), $C_6H_5NHCO.NHCH_2NH.CO_2C_2H_5$.

2 g Azid wurden mit ca. 5 g über Kalk destilliertem Alkohol auf dem Wasserbad am Rückflußkühler langsam erwärmt. Nach Beendigung der alsbald eintretenden, lebhaften Stickstoffentwicklung wurde noch kurze Zeit zu gelindem Sieden erhitzt. Schon in der Wärme schied sich das Urethan als sehr voluminöse Masse aus. Letztere wurde durch Zusatz weiterer Mengen Alkohol in der Hitze wieder in Lösung gebracht, rasch filtriert und der beim Erkalten ausgeschiedene Körper nochmals aus heißem Alkohol umkristallisiert. Die

so erhaltenen, mikroskopisch kleinen, farblosen Nädelchen schmolzen unzersetzt bei 190°. Die Mutterlauge lieferte beim Eindampfen noch weitere Mengen der gleichen Substanz. Dieses Urethan ist leicht löslich in warmem Aceton, schwerer in Chloroform; in heißem Wasser, Benzol und Ligroïn ist es nahezu unlöslich.

0,1538 g gaben, mit CuO verbrannt, 24,4 ccm N bei 22° u 761 mm.

	Ber. für $C_{11}H_{15}O_3N_3$ (M = 237):		Gefunden:
N_3	42	17,72	17,91 %

Beim Kochen des Urethans mit verdünnter Schwefelsäure trat sofort unter Entwicklung von Kohlensäure Geruch nach Formaldehyd auf; die saure Flüssigkeit gab beim Übersättigen mit Alkali Ammoniak und Anilin.

Phenylcarbaminamidoessigsäureazid und Benzylalkohol, $C_6H_5NHCO.NHCH_2NH.CO_2CH_2C_6H_5$.

Diese Verbindung wurde ähnlich dem Äthylurethan aus 2 g Azid und 1 g Benzylalkohol durch Erhitzen auf dem Wasserbade dargestellt. Das Benzylurethan ist leicht löslich in heißem Benzyl- oder Äthylalkohol, unlöslich dagegen in Wasser, Benzol, Äther, Ligroïn und Chloroform. Durch Umkristallisieren aus Benzylalkohol wurden farblose, mikroskopisch kleine, filzige Nädelchen erhalten vom Schmelzp. 204°.

0,1572 g gaben, mit CuO verbrannt, 19,8 ccm N bei 22° u. 763 mm.

	Ber. für $C_{18}H_{17}O_3N_3$ (M = 299):		Gefunden:
N_3	42	14,05	14,29 %

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt das Benzylurethan in analoger Weise, wie oben beim Äthylurethan beschrieben wurde.

Phenylcarbaminglycylamidoessigsäureäthylester, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO_2C_2H_5$.

5 g frisch dargestelltes, staubtrockenes und fein zerriebenes Azid wurden in einer Reibschale mit einer Auflösung von 3 g Glykokollester in viel absolutem Äther in kleinen Portionen unter lebhaftem Umrühren zusammengebracht. Unter Entwicklung von Stickstoffwasserstoff ging das Azid anfangs sofort in Lösung. Nachdem etwa die Hälfte desselben eingetragen war, begann sich der neue Ester in Form eines schwach gelblich gefärbten Kristallpulvers abzuscheiden. Nach beendigter Reak-

tion ward das Produkt abgesaugt, mit viel absolutem Äther nachgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure und Kali 3 Stunden stehen gelassen. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gewinnt man feine, farblose, fettglänzende Blättchen, die bei 165° unzersetzt schmelzen. Der Ester ist leicht löslich in Aceton und absolutem Alkohol, ziemlich gut in warmem Chloroform, nahezu unlöslich in heißem Wasser und Benzol. Durch Kochen mit Wasser wird die Substanz verseift. Die Ausbeute betrug 90—92 %.

I. 0,2235 g gaben, mit CuO verbrannt, 30,5 ccm N bei 22° u. 750 mm.
II. 0,1504 g gaben, mit CuO verbrannt, 21 ccm N bei 24° u. 749 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{17}O_4N_3$ (M = 279):		Gefunden: I.	II.
N_3	42	15,06	15,25	15,42 %

Phenylcarbaminglycylamidoessigsäure, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2COOH$.

1) Darstellung aus dem Ester.

4 g fein gepulverter Ester wurden mit kaltem Wasser und 3,7 g Barythydrat (etwas mehr als der berechneten Menge) in einer Reibschale zu einem dünnflüssigen Brei verrührt, in ein Kölbchen gespült und kurze Zeit zu gelindem Sieden erhitzt. Hierauf ward der überschüssig angewandte Ätzbaryt durch Einleiten von Kohlensäure in der Wärme gefällt. Zu dem klaren Filtrat wurde nach dem Erkalten konzentrierte Silbernitratlösung hinzugefügt, das in dicken, farblosen Flocken sich abscheidende Silbersalz unter möglichster Vermeidung von Lichtzutritt abgesaugt und mit viel kaltem Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wurde mit nicht zu viel Wasser in ein Kölbchen übergespült und bei 60°—70° so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis sich die schwarze Fällung von Schwefelsilber vollständig abgesetzt hatte. Das noch heiße, klare Filtrat wurde im Vakuum eingedunstet. Aus der konzentrierten Lösung schieden sich kleine, weiße Nädelchen von verwittertem Aussehen ab, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser den Schmelzp. 176° zeigten.

I. 0,1255 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2429 g CO_2 u. 0,0585 g H_2O.
0,162 g gaben, mit CuO verbrannt, 24 ccm N bei 20° u. 756 mm.
II. 0,1759 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3408 g CO_2 u. 0,0882 g H_2O.
0,1414 g gaben, mit CuO verbrannt, 20,8 ccm N bei 22° u. 756 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_4N_3$ (M = 251):		Gefunden: I.	II.
C_{11}	132	52,59	52,78	52,84 %
H_{13}	13	5,18	5,22	5,30 „
N_3	42	16,73	16,86	16,55 „.

Phenylcarbaminglycylamidoessigsäure löst sich leicht in heißem Wasser und warmem absolutem Alkohol, noch leichter schon in der Kälte in Aceton, ist dagegen in Benzol und Chloroform nahezu unlöslich. Sie gibt keine Biuretreaktion.

Bei einem Versuch, den Ester mit verdünnter Natronlauge zu verseifen, wurde nur Phenylcarbaminamidoessigsäure erhalten. Dieselbe Spaltung tritt auch schon beim anhaltenden Kochen der freien Säure mit Wasser ein: der Schmelzpunkt steigt nämlich bei wiederholtem Umkristallisieren bis auf 194°, den Schmelzpunkt der Phenylcarbaminamidoessigsäure. Dementsprechend nahm auch der Stickstoffgehalt der öfters umkristallisierten Proben zu.

2) Darstellung aus Phenylcarbaminazid und Glycylglycin.

3 g frisch dargestelltes und in einer Reibschale mit Wasser zu einem dünnen Brei angeriebenes Phenylcarbaminazid wurden nach und nach in eine wäßrige Lösung von 4 g salzsaurem Glycylglycin unter Umrühren und Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion eingetragen. Spuren von ungelöster Substanz wurden abfiltriert und das klare Filtrat in einer Kältemischung abgekühlt. Nach dem Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure schied sich die entstandene Phenylcarbaminglycylamidoessigsäure beim Eindunsten der Flüssigkeit im Vakuumexsikkator auf ein kleines Volumen in feinen, zu Kugeln vereinigten Nädelchen ab. Diese schmolzen nach einmaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser, wie oben angegeben, bei 176°.

0,2087 g gaben, mit CuO verbrannt, 31,3 ccm N bei 23° und 758 mm.

	Ber. für $C_{11}H_{13}O_4N_3$ (M = 251):		Gefunden:
N_3	42	16,73	16,85 %.

Zur weiteren Identifizierung wurden die auf beiden Wegen erhaltenen Säuren in die Äthylester verwandelt. Zu diesem Zweck wurde die Substanz in absolutem Alkohol suspendiert und unter guter Kühlung trockenes Salzsäuregas bis zur Lösung eingeleitet. Darauf ward die alkoholische Flüssigkeit

im Vakuum eingedunstet. Der ausgeschiedene Ester schmolz in beiden Fällen nach dem Umkristallisieren bei 165°.

Phenylcarbaminglycylamidoessigsaures Silber, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO_2Ag$.

Eine mit Ammoniak genau neutralisierte, konzentrierte wäßrige Lösung von 2 g der reinen Säure wurde mit 1,5 g in Wasser gelöstem Silbernitrat versetzt. Hierbei entstand sofort ein farbloser, dickflockiger Niederschlag. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser wurden rötlich gelbe Nädelchen erhalten, die bei 202° unter starker Zersetzung schmolzen. Das Silbersalz ist lichtempfindlich.

I. 0,1364 g gaben beim Glühen 0,0412 g Ag.
II. 0,2387 g gaben beim Glühen 0,0721 g Ag.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4N_3Ag$ (M = 358):		Gefunden: I.	II.
Ag	108	30,17	30,21	30,20 %

Phenylcarbaminglycylamidoessigsäurehydrazid, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2$.

5 g Phenylcarbaminglycylamidoessigsäureäthylester wurden auf dem Wasserbad in absolutem Alkohol gelöst und mit 1 g Hydrazinhydrat etwa 3 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Aus der anfangs klaren Lösung schied sich schon nach kurzer Zeit unter lebhaftem Stoßen der Flüssigkeit ein Teil des Hydrazids ab. Nach dem Erkalten wurde das Produkt abfiltriert, mit Alkohol und Äther gut ausgewaschen und mehrmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Der Körper bildet kleine, farblose Blättchen, die bei 206° unter Zersetzung schmelzen. Er ist in heißem Wasser und verdünntem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol, Benzol und Chloroform schwer löslich. Die Ausbeute betrug bis zu 96 %.

I. 0,2388 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,4421 g CO_2 u. 0,1277 g H_2O.
0,1408 g gaben, mit CuO verbrannt, 32,8 ccm N bei 26° u. 756 mm.
II. 0,1954 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3605 g CO_2 u. 0,1024 g H_2O.
0,154 g gaben, mit CuO verbrannt, 34,8 ccm N bei 18° u. 750 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{15}O_3N_5$ (M = 265):		Gefunden: I.	II.
C_{11}	132	49,82	50,45	50,32 %
H_{15}	15	5,66	5,94	5,83 „
N_5	70	26,42	25,72	25,76 „.

Salzsaures Phenylcarbaminglycylamidoessigsäurehydrazid, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2,HCl$.

3 g Phenylcarbaminglycylglycinhydrazid wurden in wenig absolutem Alkohol suspendiert und unter Eiskühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Das Hydrazid löste sich dabei zunächst auf, darauf schied sich bereits ein Teil des salzsauren Salzes in Form eines weißen Kristallpulvers ab. Durch Zusatz von viel absolutem Äther wurde die Fällung vervollständigt. Das erhaltene Produkt ward abgesaugt und mit absolutem Äther gut ausgewaschen. Das salzsaure Hydrazid bildet ein feines, schneeweißes Pulver, welches bei 200° unter Zersetzung schmilzt.

0,1502 g gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,0735 g AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{16}O_3N_5Cl$ (M = 301,5):		Gefunden:
Cl	35,5	11,76	12,05 %.

Benzalphenylcarbaminglycylamidoessigsäurehydrazid, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHN:CHC_6H_5$.

Eine wäßrige Lösung von Phenylcarbaminglycylamidoessigsäurehydrazid wurde tropfenweise mit Benzaldehyd versetzt und kräftig geschüttelt. Der weiße, flockige Niederschlag wurde abfiltriert, mit viel Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Verbindung ist nahezu unlöslich in Wasser und den übrigen gebräuchlichen Solventien. Zur Analyse mußte darum das Rohprodukt verwandt werden. Schmelzpunkt gegen 243° unter Zersetzung.

0,1626 g gaben, mit CuO verbrannt, 28,8 ccm N bei 22° u. 753 mm.

	Ber. für $C_{18}H_{19}O_3N_5$ (M = 353):		Gefunden:
N_5	70	19,83	19,88 %.

Acetonphenylcarbaminglycylamidoessigsäurehydrazid, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHN:C(CH_3)_2$.

Das Hydrazid wurde mit etwa der 10fachen Menge Aceton auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Nach kurzem Kochen erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einer weißen Kristallmasse, die bei weiterem Zusatz von Aceton nicht mehr in Lösung ging. Dieselbe wurde abgesaugt, mit Aceton, Alkohol und Äther nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Substanz bildet ein feines Kristallmehl, welches bei 234° unter Zersetzung schmilzt. Sie ist unlöslich in Alkohol, Benzol und Chloroform und nur wenig löslich in heißem Wasser.

0,182 g gaben, mit CuO verbrannt, 27 ccm N bei 21° u. 753 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{19}O_3N_5$ (M = 305):		Gefunden:
N_5	70	22,95	23,04 %.

Phenylcarbaminglycylamidoessigsäureazid, $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.N_3$.

5 g salzsaures Phenylcarbaminglycylglycinhydrazid wurden in viel Eiswasser gelöst, wenn nötig filtriert, und Eisstücke sowie eine Lösung von 1,5 g Natriumnitrit in Wasser unter Umrühren zugegeben. Nach einigen Minuten begann die Abscheidung des Azids in Form eines weißen Kristallschaums, der sich nach kurzer Zeit über der klaren Mutterlauge ansammelte. Die Masse wurde abgesaugt, mit viel Eiswasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug bis zu 86%. Das Azid ist mäßig löslich in Aceton, noch schwerer in Äther; beim Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum tritt Zersetzung ein. Auf der Zunge erzeugt es ein schwach brennendes Gefühl, beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft es schwach unter starker Rauchentwicklung und hinterläßt einen rotbraunen Öltropfen, der beim Erkalten zu einer spröden, durchsichtigen Masse erstarrt. Nur in frischem Zustand schmilzt es scharf bei 108° unter Gasentwicklung zu einer klaren Flüssigkeit. In verdünnter Natronlauge löst es sich schwerer wie das vorher beschriebene Azid der Phenylcarbaminamidoessigsäure.

Phenylcarbaminglycylamidoessigsäurephenylhydrazid $C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHNHC_6H_5$.

Das trockne Azid wurde mit etwa der 10fachen Menge absolutem Äther versetzt und die berechnete Menge Phenylhydrazin zugefügt. Nach 2 Tagen wurde das entstandene Produkt abfiltriert, mit wasserfreiem Äther ausgewaschen und aus absolutem Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, umkristallisiert. Man gewinnt so das Phenylhydrazid in feinen, silberglänzenden Blättchen, die bei 139° unter starker Zersetzung schmelzen. Die Substanz ist fast unlöslich in Benzol, Ligroïn und Chloroform.

I. 0,1984 g gaben, mit CuO verbrannt, 36,8 ccm N bei 22° u. 749 mm.
II. 0,2139 g gaben, mit CuO verbrannt, 39,6 ccm N bei 24° u. 754 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{19}O_3N_5$ (M = 341):		Gefunden: I.	II.
N_5	70	20,53	20,69	20,59 %.

Phenylcarbaminglycylamidoessigsäureazid und Anilin (Harnstoffbildung),

$C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2NH.CO.NHC_6H_5$.

1 g trocknes, in absolutem Äther suspendiertes Azid wurde mit 0,5 g frisch destilliertem Anilin übergossen und unter häufigem Umschütteln, wobei sich Stickstoff entwickelte, 2 Tage lang stehen gelassen. Hierauf wurde das schwach gelblich gefärbte, voluminöse Produkt abgesaugt und mit absol. Äther ausgewaschen. Das Filtrat enthielt keinen Stickstoffwasserstoff. Durch Umkristallisieren aus viel absol. Alkohol bildeten sich weiße, körnige Kristallmassen, welche bei 222° unter Zersetzung schmolzen. Die Substanz ist sehr schwer löslich in heißem Wasser, Benzol und Chloroform. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entweicht Kohlensäure und Formaldehyd.

I. 0,1403 g gaben, mit CuO verbrannt, 25,6 ccm N bei 22° u. 751 mm.
II. 0,1185 g gaben, mit CuO verbrannt, 21,8 ccm N bei 28° u. 748 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{19}O_5N_5$ (M = 341):		Gefunden: I.	II.
N_5	70	20,53	20,37	20,39 %

Phenylcarbaminglycylamidoessigsäureazid und Methylalkohol (Urethanbildung),

$C_6H_5NHCO.NHCH_2CO.NHCH_2NH.CO_2CH_3$.

Frisch dargestelltes, trocknes Azid wurde mit etwa der 10fachen Menge reinen Methylalkohols übergossen und auf dem Wasserbad am Rückflußkühler langsam zum Sieden erhitzt. Nachdem die lebhafte Stickstoffentwicklung beendet war, hatte sich ein konsistentes, wie Stärkekleister bläulich schimmerndes Produkt gebildet. Dasselbe wurde abgesaugt, mit viel Methylalkohol gewaschen und die kleisterartige Masse im Vakuum getrocknet. Zur Analyse mußte das Rohprodukt verwandt werden, da dieses Urethan weder aus Wasser, noch aus Benzol, Chloroform oder Aceton umkristallisiert werden konnte. Schmelzpunkt 201° unter Zersetzung. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht ebenso, wie bei dem entsprechenden, zuletzt beschriebenen Harnstoff, Formaldehyd und Kohlensäure.

0,1525 g gaben, mit CuO verbrannt, 27,6 ccm N bei 24° u. 749 mm.

	Ber. für $C_{13}H_{16}O_4N_4$ (M = 280):		Gefunden:
N_4	56	19,72	19,98 %

Phenylcarbaminbisglycylamidoessigsäureäthylester, $C_6H_5NHCO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2CO_2C_2H_5$.

7 g frisch bereitetes, staubtrockenes, fein gepulvertes Azid wurden in kleinen Portionen in eine Lösung von 3,5 g reinem Glykokollester in viel absolutem Äther unter kräftigem Umrühren in einer Reibschale eingetragen. Der durch die Reaktionswärme verdampfende Äther wurde ersetzt. Das Produkt verschmiert leicht, wenn man nicht gut umrührt. Das Azid löste sich in dem Glykokollester nach wenig Augenblicken unter Entwicklung von Stickstoffwasserstoff auf, worauf sich eine schwach gelblich gefärbte Masse abschied. Diese wurde abgesaugt, mit viel absolutem Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt bildet in trocknem Zustande spröde Krusten. Durch Umkristallisieren aus heißem, verdünntem Alkohol erhält man kleine, silberglänzende Blättchen, die bei 203° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 80 %.

I. 0,1142 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2233 g CO_2 u. 0,0633 g H_2O.
0,1082 g gaben, mit CuO verbrannt, 16,3 ccm N bei 22° u. 752 mm.
II. 0,1256 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2459 g CO_2 u. 0,0696 g H_2O.
0,2029 g gaben, mit CuO verbrannt, 30,6 ccm N bei 24° u. 754 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{20}O_8N_4$ (M = 336):		Gefunden: I.	II.
C_{15}	180	53,58	53,33	53,39 %
H_{20}	20	5,95	6,16	6,21 „
N_4	56	16,66	16,67	16,77 „.

Phenylcarbaminbisglycylamidoessigsäureäthylester wird schon beim Kochen mit Wasser verseift. Mit Fehlingscher Lösung zeigt er schöne Biuretreaktion. Er ist in heißem Alkohol und Wasser löslich, von Aceton, Benzol und Chloroform wird er dagegen nur sehr schwer aufgenommen.

Phenylcarbaminbisglycylamidoessigsäure, $C_6H_5NHCO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2COOH$.

Bei der Darstellung dieser Säure aus dem Ester wurde genau ebenso verfahren, wie bei der Gewinnung der Phenylcarbaminglycylamidoessigsäure.

2 g Ester wurden mit 1,5 g Ätzbaryt verseift, das überschüssige Barythydrat in der Siedehitze mit Kohlensäure gefällt, das Bariumsalz in der Kälte mit Silbernitrat umgesetzt und das Silbersalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die wäß-

rige Lösung der freien Säure wurde nach dem Abfiltrieren des Schwefelsilbers im Vakuumexsikkator eingeengt. Erst im Verlaufe längerer Zeit begann sich die Flüssigkeit milchig zu trüben und eine schwach bläuliche Fluorescenz zu zeigen. Dann schied sich eine sehr voluminöse, im Aussehen an Stärkekleister erinnernde, gallertige Masse ab, die abgesaugt und im Vakuum getrocknet ward. Aus dem Filtrate ließ sich keine weitere Substanz mehr gewinnen. Die Ausbeute war sehr gering.

Phenylcarbaminbisglycylamidoessigsäure ist ebenso unbeständig wie die Phenylcarbaminglycylamidoessigsäure. Sie liefert bei längerem Kochen mit Wasser unter Glykokollabspaltung gleichfalls Phenylcarbaminamidoessigsäu vom konstanten Schmelzp. 194°. Durch einmaliges, vorsichtiges Umkristallisieren aus warmem Wasser wird die Säure in winzig kleinen Blättchen von verwittertem Aussehen erhalten, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen in ein weißes Kristallpulver vom Schmelzp 184° zerfallen. Die Substanz wird von Wasser leichter aufgenommen, als die Phenylcarbaminglycylamidoessigsäure, gibt schöne Biuretreaktion, ist in Alkalien löslich und wird aus der alkalischen Lösung durch Zusatz von Säuren unverändert wieder abgeschieden. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer.

I. 0,1289 g gaben, mit CuO verbrannt, 21 ccm N bei 22° u 758 mm.
II. 0,1541 g gaben, mit CuO verbrannt, 25,3 ccm N bei 24° u. 760 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_5N_4$ (M = 308):		Gefunden: I.	II.
N_4	56	18,20	18,41	18,40 %.

Bei einem Versuch, diese Säure durch Kondensation von Phenylcarbaminamidoessigsäureazid mit salzsaurem Glycylglycin in alkalischer Lösung darzustellen, erhielten wir nur das verseifte Azid als Phenylcarbaminamidoessigsäure zurück. Letztere schmolz bei 194° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1233 g gaben, mit CuO verbrannt, 16,3 ccm N bei 22° u. 755 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_6N_4$ (M = 308): (Phenylcarbaminbisglycylglycin)		Berechnet für $C_9H_{10}O_3N_2$ (M = 194): (Phenylcarbaminglycin)		Gefunden:
N_4	56	18,20	N_2	28	14,43	14,87 %.

Neutralisiert man Phenylcarbaminbisglycylamidoessigsäure mit verdünntem Ammoniak und versetzt dann mit Silbernitrat, so scheidet sich ein weißer Niederschlag aus, der schon nach kurzem Stehen in eine schwarze Masse unter Spiegelbildung übergeht.

Phenylcarbaminbisglycylamidoessigsäurehydrazid, $C_6H_5NHCO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2CO.NHNH_2$.

5 g fein pulverisierter Phenylcarbaminbisglycylglycinester wurden mit etwa der 20 fachen Menge absoluten Alkohols übergossen, 1,5 g Hydrazinhydrat zugegeben und das Gemisch 2 Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Ohne daß zuvor völlige Auflösung des Esters eingetreten war, schied sich bereits nach kurzer Zeit das Hydrazid als gallertige, voluminöse Masse aus. Letztere wurde abgesaugt, mit viel absolutem Alkohol gewaschen und mehrfach aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 86%. Das Hydrazid bildet kleine, radial angeordnete Blättchen, welche bei 241° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich ziemlich schwer in Wasser, sowie in Alkohol und ist in Benzol und Chloroform ganz unlöslich.

I. 0,116 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2069 g CO_2 u. 0,0646 g H_2O.
0,156 g gaben, mit CuO verbrannt, 36,6 ccm N bei 22° u. 750 mm.

II. 0,1045 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,1866 g CO_2 u. 0,0584 g H_2O.
0,1386 g gaben, mit CuO verbrannt, 32,4 ccm N bei 21° u. 750 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{18}O_4N_6$ (M = 322):		Gefunden: I.	II.
C_{13}	156	48,44	48,64	48,70 %
H_{18}	18	5,59	6,18	6,21 „
N_6	84	26,08	26,22	26,24 „.

Salzsaures Phenylcarbaminbisglycylamidoessigsäurehydrazid, $C_6H_5NHCO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2CO.NHNH_2$, HCl.

Das fein gepulverte Hydrazid wurde in wenig, über Kalk destilliertem Alkohol suspendiert und unter Kühlung mit Eiswasser trockne Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Das entstehende salzsaure Salz wurde durch Zusatz reichlicher Mengen absoluten Äthers völlig ausgefällt, abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält so ein weißes Pulver, das in Wasser sehr leicht löslich ist und bei 215° unter starker Zersetzung schmilzt.

0,0985 g gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,0406 g AgCl.

	Ber. für $C_{13}H_{19}O_4N_6Cl$ (M = 358,5):		Gefunden:
Cl	35,5	9,90	10,19 %.

Benzalphenylcarbaminbisglycylamidoessigsäurehydrazid, $C_6H_5NHCO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2CO.NHN:CHC_6H_5$.

Das Hydrazid wurde in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Benzaldehyd 10 Stunden lang auf der Maschine geschüttelt. Der weiße Niederschlag wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Verbindung stellt ein feines, weißes Pulver dar vom

Schmelzp. 247,5°. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Ligroïn und Chloroform.

0,1216 g gaben, mit CuO verbrannt, 22,4 ccm N bei 21° u. 750 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{22}O_4N_8$ (M = 410):		Gefunden:
N_8	84	20,50	20,70 %

Phenylcarbaminbisglycylamidoessigsäureazid, $C_6H_5NHCO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2CO.N_3$.

3 g salzsaures Phenylcarbaminbisglycylglycinhydrazid wurden in viel Eiswasser gelöst, und zu dieser Lösung Eisstücke und 1 g in Wasser gelöstes Natriumnitrit unter Umrühren zugegeben. Der nach kurzer Zeit sich abscheidende, weiße Schaum wurde nach halbstündigem Stehen filtriert, mit viel Eiswasser gewaschen und auf Ton im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug durchschnittlich gegen 90 %. Phenylcarbaminbisglycylamidoessigsäureazid verpufft über der Flamme nur ganz schwach unter starker Rauchentwicklung; es hinterbleibt ein dunkelbrauner Öltropfen, der beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Auf die Zunge gebracht, erregt es ein schwach brennendes Gefühl. Alle diese Eigenschaften verschwinden, wenn das Azid vorher nur wenige Stunden getrocknet worden ist. Es ist in Aceton und Äther, sowie auch in verdünnter Natronlauge bedeutend schwerer löslich wie die um ein Glycyl ärmere Verbindung, und schmilzt in ganz frischem Zustande zwischen 160°—170°. Aus seinen Lösungen läßt es sich auch beim Verdunsten im Vakuum nicht mehr rein zurückgewinnen.

Phenylcarbaminbisglycylamidoessigsäureazid und Äthylalkohol (Urethanbildung), $C_6H_5NHCO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2NH.CO_2C_2H_5$.

Frisch dargestelltes Azid wurde mit absolutem Alkohol ca. 2 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Unter träger Stickstoffentwicklung bildete sich eine bläulich schimmernde, Stärkekleister ähnliche, gallertige Masse. Dieselbe wurde abfiltriert, mit viel Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dieses Äthylurethan ist in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol fast unlöslich und läßt sich aus keinem dieser Mittel umkristallisieren. Das Rohprodukt schmolz bei 244° unter starker Zersetzung. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entweicht Formaldehyd und Kohlensäure.

I. 0,1191 g gaben, mit CuO verbrannt, 21,4 ccm N bei 22° u. 752 mm
II. 0,1556 g gaben, mit CuO verbrannt, 28,3 ccm N bei 23° u. 752 mm

	Berechnet für $C_{15}H_{21}O_5N_5$ (M = 351):		Gefunden: I.	II.
N_5	70	19,95	20,14	20,28 %

Experimentell abgeschlossen August 1903.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

43. Über die Einwirkung von Jod und halogenhaltigen Substanzen auf Metallverbindungen des Dibenzoylhydrazins;[1]

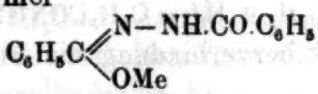
von

R. Stollé und A. Benrath.

Die primären und sekundären Säurehydrazide liefern wie die Säureamide Metallverbindungen. Curtius und Struve[2]) stellten Benzhydrazidnatrium, $C_6H_5CONNa.NH_2$, Curtius und Trachmann[3]) die Alkalisalze des Di-Nitrobenzoylhydrazins, wenn auch nicht in analysenreiner Form, Curtius und Foersterling[4]) Phtalhydrazidkalium, -natrium, -silber usw., Harries[5]) Mono- und Dinatriumsalz, sowie das Bleisalz des Diformylhydrazins, Stollé[6]) Diacethydrazidnatrium und Diacethydrazidkupfer dar. Das leicht zugängliche Dibenzoylhydrazin liefert, in heißer alkoholischer Lösung mit Kali- und Natronhydrat oder -alkoholat versetzt, beim Erkalten die beständigen Monokalium- und Mononatriumverbindungen,

$C_6H_5CONK.NH.COC_6H_5$ und $C_6H_5CON.Na.NH.COC_6H_5$.

Durch Umsetzung dieser letzteren mit salpetersaurem Silber läßt sich dann leicht reines Dibenzhydrazidsilber, $C_6H_5CO.NAg.NHCOC_6H_5$, gewinnen. Für diese Verbindungen kommt, wie entsprechend für die Metallverbindungen der Säureamide, auch die Formel



in Betracht. Eine Entscheidung läßt sich zur Zeit wohl nicht treffen, da, von jeder der beiden Formeln ausgehend, in dem einen Fall durch Austausch, in dem anderen Fall durch An-

[1]) Vgl. Ber. 33, 1769 (1900) u. A. Benrath: „Über die Umsetzung von Metallverbindungen des Dibenzoylhydrazins mit Jod und halogenhaltigen Substanzen. Inaug.-Diss. Heidelberg 1902. Druck von R. Rössler. — Obige Abhandlung ist am 5. Juli d. J. bei der Redaktion des Journals eingegangen.

[2]) Dies. Journ. [2] 50, 298 (1894).

[3]) Das. 51, 178 (1895). [4]) Das. 51, 376 (1895).

[5]) Ber. 27, 2276 (1894). [6]) Habilitationsschrift, Heidelberg 1899.

nahme von Anlagerung an die Doppelbindung und darauf erfolgender Abspaltung sich auf dem Papier sowohl O-, wie N-Abkömmlinge ableiten lassen.

Bei der Einwirkung von Jod auf Dibenzoylhydrazinsilber war, dem Zusammentritt von zwei Molekülen Acetessigester zu Diacetbernsteinsäureester bei der Einwirkung von Jod auf Natracetessigester entsprechend, die Bildung eines Buzanderivats,

$$\begin{matrix} C_6H_5CONAg.NH.CO.C_6H_5 \\ C_6H_5CONAg.NH.CO.C_6H_5 \end{matrix} + J_2 = \begin{matrix} C_6H_5CO.N.NHCOC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5CON.NHCOC_6H_5 \end{matrix} + 2\,AgJ$$

möglich.

Statt dessen entstand neben viel Dibenzoylhydrazin ein Azokörper, Azodibenzoyl, $C_6H_5CON{:}NCOC_6H_5$. Für die Entstehung dieser Substanz kommen zunächst zwei Möglichkeiten in Betracht. Entweder bildet sich das Buzanderivat als Zwischenprodukt und zerfällt sofort in die genannten Komponenten nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5CON.NHCOC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5CON.NHCOC_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5CON{=}NCOC_6H_5 \\ + \\ C_6H_5CONH{-}NHCOC_6H_5 \end{matrix},$$

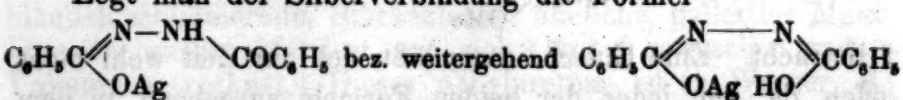
oder das am Stickstoff stehende Wasserstoffatom des Dibenzoylhydrazinsilbers wird zunächst durch Jod ersetzt, worauf sich Jodsilber abspaltet:

$$C_6H_5CONAgNHCOC_6H_5 + J_2 = HJ + C_6H_5CONAg$$
$$\vert$$
$$C_6H_5CONJ$$

$$\begin{matrix} C_6H_5CONAg \\ | \\ C_6H_5CONJ \end{matrix} = AgJ + \begin{matrix} C_6H_5CON \\ \| \\ C_6H_5CON \end{matrix}$$

$$C_6H_5CONAgNHCOC_6H_5 + HJ = C_6H_5CONHNHCOC_6H_5 + AgJ.$$

Legt man der Silberverbindung die Formel



zu Grunde, so würde nach Ersatz des Wasserstoffatoms durch Jod Abspaltung von Jodsilber unter Verschiebung der Doppelbindung bezw. Doppelbindungen eingetreten sein, da die Bildung eines Superoxydes unter Berücksichtigung der Eigenschaften des entstehenden Körpers unwahrscheinlich ist.[1])

[1]) Azodibenzoyl entsteht auch beim Erhitzen von Dibenzhydrazidsilber in einem indifferenten Lösungsmittel wie Benzol, anscheinend neben Dibenzhydrazid. Das genauere Studium dieser Umsetzung wird vielleicht

Die Trennung von Dibenzoylhydrazin und Azodibenzoyl läßt sich leicht durch Äther bewerkstelligen, in welchem letzteres sehr leicht, ersteres fast gar nicht löslich ist. Azodibenzoyl besitzt die charakteristischen Eigenschaften der Azokörper: es ist gelbrot gefärbt, während die Lösungen lebhaft rote Farbe zeigen, verpufft schwach beim Erhitzen und läßt sich durch gelinde Reduktionsmittel leicht in Dibenzoylhydrazin, die entsprechende Hydrazoverbindung, überführen.

Azokörper, welche Säurereste an die Azogrnppe gebunden enthalten, sind bisher nur in geringer Anzahl bekannt, z. B. Benzoyldiazobenzol[1]) und die Azodicarbonsäurederivate.[2]) Es ist versucht worden, aus solchen Verbindungen durch Abspaltung der Acidylgruppen Diimid darzustellen nach der Gleichung:

$$RCON:NCOR + 2H_2O = 2RCO_2H + HN:NH.$$

Thiele ging zu diesem Zweck von dem azodicarbonsauren Kalium aus, erhielt aber beim Kochen mit Wasser nur Kaliumcarbonat, Hydrazin und Stickstoff.

Ebenso erfolglos blieben die mit Azodibenzoyl angestellten Versuche. Stets entwich die Hälfte des vorhandenen Stickstoffs als Gas. Bei der Einwirkung von Wasser auf Azodibenzoyl entstand außer Benzoësäure Tribenzoylhydrazin, wohl im Sinne der Gleichung:

$$2C_6H_5CON:NCOC_6H_5 + H_2O = C_6H_5CO_2H + N_2 + C_6H_5CONHN(COC_6H_5)_2.$$

Daneben war Dibenzoylhydrazin nachweisbar, welches, da Tribenzoylhydrazin gegen Wasser beständig ist, nicht durch Verseifung aus diesem, sondern unmittelbar durch Zersetzung von Azodibenzoyl im Sinne der Gleichung

$$2C_6H_5CON:NCOC_6H_5 + 2H_2O = N_2 + 2C_6H_5CO_2H + C_6H_5CONHNHCOC_6H_5$$

entstanden sein dürfte. Alkalien führen Azodibenzoyl in Benzoësäure und Dibenzoylhydrazin über.

Die Spaltung von Azodibenzoyl durch verdünnte Säuren verlief entsprechend der Zersetzung der Azodicarbonsäure:

$$2RCON:NCOR + 4H_2O = 4RCO_2H + N_2 + N_2H_4,$$

indem unter Stickstoffentwicklung Benzoësäure und Hydrazin entstand.

---

auch Anhaltspunkte für die Art der Einwirkung von Jod auf Dibenzhydrazidsilber liefern.

[1]) E. Fischer, Ann. Chem. **190**, 127 (1878).

[2]) Thiele, Ann. Chem. **270**, 42 (1892); **271**, 127; Curtius und Heidenreich, Ber. **27**, 773 (1894).

Trockene Salzsäure wirkt auf in trockenem Äther aufgelöstes Azodibenzoyl nicht ein.

Das bei der Einwirkung von Wasser auf Azodibenzoyl entstehende Tribenzoylhydrazin — eine Erklärung des eigenartigen Reaktionsverlaufes soll, da die Untersuchungen über das Verhalten von Azodibenzoyl beim Erhitzen für sich usw. noch nicht abgeschlossen sind, zunächst nicht versucht worden — ist mit dem aus Dibenzoylhydrazinnatrium und Benzoylchlorid dargestellten Produkt identisch.

Versuche, durch Einwirkung von Halogenfettsäuren auf Dibenzoylhydrazinnatrium die Säuregruppe in Dibenzoylhydrazin einzuführen, wurden in der Absicht angestellt, eine neue Methode zur Darstellung von Hydrazidofettsäuren ausfindig zu machen. Den Hydrazidoameisensäureester haben Thiele und Lachmann[1]) durch Reduktion von Nitrourethan gewonnen, während Traube und Hoffa[2]) mehrere α-Hydrazidofettsäuren durch Reduktion der entsprechenden Isonitraminsäuren erhalten haben. Es gelang, Dibenzoylhydrazidocarbonsäureester

$$C_6H_5CONH.NCOC_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

Säure darstellbar ist, die Traube nur unrein als zähflüssige Masse erhalten hat.

Hydrazidocarbonsäureester entsteht auch, wenn man unter geeigneten Bedingungen Hydrazinhydrat auf Chlorkohlensäureester einwirken läßt. Curtius und Heidenreich[1]) ließen bei gewöhnlicher Temperatur Hydrazinhydrat zu Chlorkohlensäureester hinzutropfen und erhielten auf diese Weise nur Hydrazidodicarbonester, $C_2H_5O_2CNHNHCO_2C_2H_5$.

Läßt man aber in Kältemischung zu mit Äther überschichtetem überschüssigem Hydrazinhydrat Chlorkohlensäureester tropfen, so erhält man neben Hydrazidicarbonester Hydrazidocarbonester, der als Chlorhydrat isoliert werden kann.

Während die Abspaltung der Benzoylgruppen aus Dibenzoylhydrazidosäuren nicht gelang, war eine solche eher bei Alkyldibenzoylhydrazinen zu erwarten. Als Ausgangsmaterial diente Dibenzoylhydrazinnatrium. Die Einführung des Äthyl- und des Propylrestes gelang mit Hilfe der entsprechenden Bromide, die des Benzylrestes bei Anwendung von Benzylchlorid.

Die so gewonnenen Körper: Dibenzoyläthylhydrazin, Dibenzoylpropylhydrazin und Dibenzoylbenzylhydrazin erwiesen sich als identisch mit den durch Benzoylierung von Äthylhydrazin, Propylhydrazin[2]) und Benzylhydrazin[3]) erhaltenen Produkten:

$$C_6H_5CONH.N\begin{matrix}C_2H_5\\COC_6H_5\end{matrix},\quad C_6H_5CO.NH.N\begin{matrix}C_3H_7\\COC_6H_5\end{matrix},\quad C_6H_5CONH.N\begin{matrix}CH_2C_6H_5\\COC_6H_5\end{matrix}.$$

Es scheint aber nicht ausgeschlossen, daß entsprechend der Einwirkung von Jodäthyl auf Benzamidsilber[4]) zunächst O-Alkylabkömmlinge entstanden sind, die sich dann unter dem Einfluß der Temperatur[5]) oder des überschüssigen Halogenalkyls[6]) in C-Alkylabkömmlinge umgelagert hätten.

$$C_6H_5C\begin{matrix}N.NH.COC_6H_5\\OAlk\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5CO.N(Alk).NHCOC_6H_5.$$

---

[1]) Ber. **27**, 773 (1894). [2]) Das. **34**, 3268 (1900).

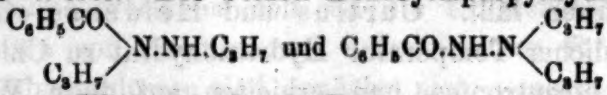
[3]) Dies. Journ. [2] **62**, 97 (1900).

[4]) Tafel und Enoch, Ber. **23**, 105, 1550.

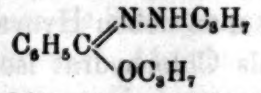
[5]) Vgl. Ber. **33**, 1467 (1900).

[6]) Vgl. Ber. **32**, 40 (1899); Am. Chem. Journ. **21**, 185 (1899); **23**, 135 (1900).

Ein O-Alkylderivat liegt in dem Produkt vor, dessen Bromhydrat beim Erhitzen von Propylbromid mit Dibenzoylhydrazinnatrium auf 160° erhalten wurde. Die Analyse des bei 100° schmelzenden Körpers ergab auf Benzoyldipropylhydrazin stimmende Werte. Die beiden Benzoyldipropylhydrazine



sind nun von Weber[1]) durch Benzoylierung des symm. und unsymm. Dipropylhydrazins gewonnen und die Schmelzpunkte zu 129° bezw. 127° gefunden worden, so daß für das oben erwähnte Produkt nur noch die Formel



in Betracht kommt. Mit dieser steht dann auch die Bildung eines Bromhydrates im Einklang, der Salzbildung bei den Imidoäthern entsprechend.

Neben der Esterbildung hat Ersatz einer Benzoylgruppe durch den Propylrest stattgehabt.

Die Ausbeute an Dibenzoylalkylhydrazin ist schlecht, da als Nebenprodukte stets zurückgebildetes Dibenzhydrazid und Diphenylfurodiazol auftreten, so daß diese Methode zur Darstellung von Alkylhydrazinen[2]) nicht in Betracht kommt. Die Bildung von Hydrazidoäthern soll unter Benutzung von Dibenzhydrazidsilber und Jodalkylen eingehender untersucht werden.

Dibenzoylhydrazin, $C_6H_5CONHNHCOC_6H_5$.

Hydrazin wurde nach dem Schotten-Baumannschen Verfahren benzoyliert, wie dies Pellizzari[3]) angegeben hat,

---

[1]) W. Weber, „Über Monopropylhydrazin und Dipropylhydrazin." Inaug.-Diss. Heidelberg 1903. Druck von Karl Rössler.

[2]) Vgl. Ber. 34, 3268 (1900).

[3]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 8 I, 327, c. 1899, I, 1240.

Anmerkung: Ich habe in letzter Zeit mit meinen Mitarbeitern eine Anzahl sek. symm. Säurehydrazide nach Schotten-Baumann dargestellt, wobei die Acidylierung entweder im Scheidetrichter oder bei Verarbeitung größerer Mengen in einem Stutzen unter Zuhilfenahme eines Rührwerks vorgenommen wurde. Im letzteren Fall tropften Alkalilauge und Chlorid bezw. eine Lösung desselben in Äther langsam zu der durch Umsetzung von Hydrazinsulfat mit der berechneten Menge Alkalihydrat dargestellten Hydrazinlösung. Die Reindarstellung des Chlorids wurde in einigen Fällen in der Weise umgangen, daß das durch Zusammenreiben oder durch Mischen und gelindes Erhitzen von Säure und Phosphorpentachlorid gewonnene Rohchlorid mit Äther aufgenommen, durch Schütteln mit Eiswasser von Phosphoroxychlorid und überschüssigem Phosphorpentachlorid befreit wurde und dann in ätherischer Lösung zur Anwendung gelangte.

Die Menge der Alkalilauge wurde so bemessen, daß die Lösung nach beendigter Umsetzung alkalische Reaktion zeigte. Anderenfalls könnte dem gebildeten Dihydrazid Säure beigemengt sein, die durch Ver-

der Hydrazinsulfat (1 Mol.) in verdünnter Kalilauge (4 Mol.) löste und mit Benzoylchlorid schüttelte. Während Dibenzoylhydrazin im allgemeinen in feinen glänzenden Nädelchen kristallisiert, fällt dasselbe aus einer wäßrigen Lösung von Dibenzoylhydrazinnatrium bei längerem Stehen derselben an der Luft in kleinen säulenförmigen Kristallen aus, die beim Umkristallisieren aus heißem Wasser oder Alkohol wieder in Form der charakteristischen verfilzten Nädelchen erhalten werden. Dibenzoylhydrazin ist in kaltem Wasser fast unlöslich. In 100 ccm heißen Wassers löst sich etwa 0,1 g. Ein Zusatz von Natriumcarbonat erhöht die Löslichkeit bedeutend. Salzbildung tritt dabei nicht ein, da keine Kohlensäureentwickelung nachzuweisen ist, und beim Erkalten unverändertes Dibenzoylhydrazin auskristallisiert. In 100 ccm heißer zehnprozentiger Sodalösung lösen sich 1,586 g Dibenzoylhydrazin. In Alkalien löst es sich unter Gelbfärbung, indem das Alkalisalz gebildet wird.

Dibenzoylhydrazinkalium, $C_6H_5CONKNHCOC_6H_5$.

Dibenzoylhydrazin (1 Mol.) wurde in alkoholischer Lösung mit Kaliumhydroxyd (1 Mol.) einige Zeit gekocht. Aus dem heißem Filtrat schied sich die Monokaliumverbindung des Dibenzoylhydrazins in flachen glänzenden Nädelchen ab, welche aus Alkohol umkristallisiert wurden.

0,2095 g Substanz lieferten 0,0655 g K_2SO_4.
0,1521 g Substanz gaben 14,25 ccm N bei 22° und 741 mm Druck

	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2N_2K$:	Gefunden:
K	14,03	14,02 %
N	10,07	10,33 „.

Dibenzoylhydrazinnatrium, $C_6H_5CONNaNHCOC_6H_5$.

Dibenzoylhydrazin (1 Mol.) wurde in siedendem Alkohol gelöst, und die berechnete Menge Natriumalkoholat (1 Mol. Na) in alkoholischer Lösung hinzugegeben. Beim Erkalten schied sich reines Dibenzoylhydrazinnatrium in gelben Nadeln aus. Die Ausbeute war fast quantitativ.

---

reiben mit Sodalösung entfernt werden müßte. Das durch den Überschuß der Lauge als Alkalisalz in Lösung gehaltene Dihydrazid wurde durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt, die Gesamtmenge des ausgeschiedenen Dihydrazids von der Lösung getrennt, durch Verreiben und Auswaschen mit Sodalösung von eingeschlossener Säure befreit und durch Umkristallisieren aus Alkohol oder Auskochen mit der geeigneten Menge Alkohol gereinigt. Das Filtrat wurde mit Salz- oder Schwefelsäure zur Gewinnung der nicht in Reaktion getretenen Säure versetzt und nach Entfernung des Niederschlags mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Unverändertes Hydrazin und durch ungenügende Acidylierung gebildetes primäres Hydrazid wurden so in Form ihrer Aldehydkondensationsprodukte gewonnen, welche wiederum durch Behandeln mit Äther, in welchem Benzalazin sehr leicht löslich ist, getrennt werden konnten. R. Stollé.

0,4415 g Substanz lieferten 0,1188 g Na_2SO_4.
0,1445 g Substanz gaben 13,5 ccm N bei 27° und 756 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2N_2Na$:	Gefunden:
Na	8,78	8,71 %
N	10,68	10,26 „.

Dibenzoylhydrazinnatrium ist in Alkohol schwer, in Wasser ziemlich leicht löslich unter weitgehender hydrolytischer Spaltung. (400 ccm Wasser schieden aus 8,5 g des Salzes 0,6 g Dibenzoylhydrazin ab, was einer Spaltung von 7,8 % der gesamten Menge entspricht.) Das Salz wird in feuchtem Zustand schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt.

Dibenzoylhydrazinsilber, $C_6H_5CONAgNHCOC_6H_5$.

Dibenzoylhydrazinnatrium wurde in Wasser aufgelöst und von dem durch Spaltung entstandenen Dibenzoylhydrazin getrennt. Zu dem Filtrat wurde nach und nach die zur Bildung der Monosilberverbindung notwendige Menge Silbernitratlösung zugegeben. Das Silbersalz schied sich als schwach gelbgefärbtes Pulver ab. Es wurde nach jedesmaligem Zusatz von Silbernitrat von der Lösung getrennt, mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und dann im Vakuumexsikkator völlig getrocknet. Bei dem Zugeben des Silbernitrats muß man sehr vorsichtig verfahren, da ein geringer Überschuß wohl infolge des stets in der Lösung vorhandenen freien Alkalis Schwarzfärbung bewirkt.

Dibenzoylhydrazinsilber ist ein schwach gelb gefärbtes, lichtbeständiges Pulver, das sich erst nach mehrmonatlichem Stehen schwach grau färbt.

0,2197 g Substanz gaben 0,0682 g Ag.
0,0980 g Substanz gaben 7 ccm N bei 20,5° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2N_2Ag$:	Gefunden:
Ag	31,12	31,04 %
N	8,07	8,04 „.

Das Silbersalz ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Kocht man es mit diesen Lösungsmitteln, so färbt sich nach kurzer Zeit das Gemisch schwarz, und es scheidet sich Dibenzoylhydrazin aus nach der Gleichung:

$$2C_6H_5CONAgNHCOC_6H_5 + 2HOH = Ag_2O + H_2O + C_6H_5CONHNHCOC_6H_5.$$

2 g Silbersalz wurden mit viel Wasser gekocht. Aus der heiß filtrierten Lösung schieden sich 1,25 g Dibenzoylhydrazin ab. (Theor. 1,38 g.)

3 g Silbersalz wurden mit Alkohol gekocht. Aus dem Filtrat schieden sich 1,7 g Dibenzoylhydrazin aus. (Theor. 2,1 g.) Außerdem war Benzoësäureester und Bittermandelöl am Geruch zu erkennen.

Beim Erhitzen liefert das Silbersalz Diphenylfurodiazol:

$$2C_6H_5CONAgNHCOC_6H_5 \longrightarrow Ag_2 + O + H_2O + 2C_6H_5C\overset{N.N}{\underset{O}{<\!\!>}}C.C_6H_5.$$

Doch scheint die Reaktion zum Teil auch in anderem Sinne, wie noch näher festgestellt werden soll, zu verlaufen.

Dibenzoylhydrazinnatrium und Quecksilberchlorid.

Gibt man zu der kalten wäßrigen Lösung von Dibenzoylhydrazinnatrium Quecksilberchloridlösung, so fällt ein weißer Niederschlag aus, der dem Quecksilberamidchlorid entsprechend Quecksilberdibenzoylhydrazidchlorid benannt werden könnte. Die Analysen ergaben für die Formel

$$C_6H_5CON.NHCOC_6H_5$$
$$\vert$$
$$HgCl$$

stimmende Werte.

0,1282 g Substanz lieferten 6,1 ccm N bei 14° und 757 mm Druck.
0,2839 g Substanz lieferten 0,0827 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
N	5,91	5,53 %
Cl	7,48	7,21 „.

Fügt man dagegen zu einer kochenden alkoholischen Lösung von Dibenzoylhydrazinnatrium alkoholische Quecksilberchloridlösung, so entsteht ein weißer, chlorfreier Niederschlag, der vielleicht Dibenzoylhydrazinquecksilber darstellt.

0,1170 g Substanz lieferten 6,6 ccm N bei 20° und 760 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2N_2Hg$:	Gefunden:
N	6,39	6,45 %.

Doch bleibt auch die Formel eines basischen Quecksilbersalzes in Betracht zu ziehen.

Dibenzoylhydrazinblei.

Bringt man zu einem großen Überschuß von Bleinitratlösung eine wäßrige Lösung von Dibenzoylhydrazinnatrium, so fällt ein rein weißer Niederschlag aus, dem die Formel

$$C_6H_5CON\ NHCOC_6H_5$$
$$\vert$$
$$Pb$$
$$\vert$$
$$C_6H_5CON.NHCOC_6H_5$$

zukommen dürfte.

0,199 g bezw. 0,2144 g Substanz gaben 14,5 ccm N bei 15° und 741 mm Druck bezw. 15,7 ccm N bei 14,5° und 743 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:	
N	8,18	8,32	8,39 %.

Fügt man dagegen zu einer Lösung von Dibenzoylhydrazinnatrium wenig Bleinitrat, so fällt anfänglich ein weißer Niederschlag aus, der sich nach wenigen Sekunden intensiv gelb färbt. Kocht man andererseits das weiße Bleisalz mit Bleihydroxyd, so wird dasselbe gelb. Bei Anwendung von Bleiacetat erhält man nur gelbes Salz.

Die Frage nach der Zusammensetzung desselben muß zunächst eine offene bleiben, da die Stickstoffbestimmungen Werte ergaben, die keine Entscheidung treffen lassen..

I. 0,1634 g Subst. lieferten 9,3 ccm N bei 14,5° u. 746 mm Druck.
II. 0,1408 g Subst. lieferten 8 ccm N bei 18° und 747 mm Druck.

	$C_6H_5CONPb(OH)$ / C_6H_5CONH	$(C_6H_5CON)_2Pb$	Gefunden: I.	II.
N	6,06	6,31	6,46	6,44 %

Für die erstere Formel spricht die Einwirkung von Benzoylchlorid, bei welcher Dibenzoylhydrazin als Reaktionsprodukt festgestellt wurde.

Azodibenzoyl, $C_6H_5CON:NCOC_6H_5$.

10 g Dibenzoylhydrazinsilber wurden zu einem unfühlbaren Pulver zerrieben und in sorgfältig getrocknetem Äther suspendiert. Dazu wurden nach und nach kleine Mengen einer ätherischen Jodlösung (3 g Jod in 150 ccm trockenem Äther) gegeben und jedesmal so lange geschüttelt, bis mit Stärkekleisterpapier Jodreaktion nicht mehr wahrnehmbar war. Wenn es auch nach längerem Schütteln nicht mehr gelang, die letzten Mengen Jod in Reaktion zu bringen (dieser Punkt trat stets vor Zusatz der berechneten Menge Jod ein), so wurde dasselbe durch Hinzugeben geringer Mengen von Dibenzoylhydrazinsilber entfernt. Die ätherische Lösung wurde filtriert und das rotgefärbte Filtrat dann in einer Saugflasche in der Kälte unter Abschluß von Feuchtigkeit an der Saugpumpe abgedunstet. Es blieben neben wenig Dibenzoylhydrazin feine orangegelbe Nadeln vom Schmelzp. 118° zurück, die von ersterem durch Kristallisation aus trockenem Äther befreit wurden. Die Ausbeute betrug, wenn ganz reines Silbersalz angewandt worden war, im besten Fall 2,5 g. Der Rückstand enthielt außer unverändertem Silbersalz Jodsilber und Dibenzoylhydrazin.

Die Analysen ergaben für die Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5CON \\ \| \\ C_6H_5CON \end{matrix}$$

stimmende Werte.

0,1534 g Substanz gaben 16,4 ccm N bei 20° und 752 mm Druck.
0,2055 g Substanz gaben 0,0792 g H_2O und 0,532 g CO_2.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2N_2$:	Gefunden:
C	70,50	70,59 %
H	4,20	4,28 „
N	11,76	11,45 „.

Die Molekulargewichtsbestimmung stellt es außer Frage, daß der Körper die oben angegebene einfache Formel besitzt.

I. 0,1940 g Substanz riefen in 16,25 g Benzol 0,255° Gefrierpunktserniedrigung hervor.
II. 0,2784 g Substanz riefen in 16,25 g Benzol 0,255° Gefrierpunktserniedrigung hervor.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2N_2$:	Gefunden: I.	II.
M	238	229	234.

Die langgestreckten Kristallblätter[1]) des Azodibenzoyls gehören nach ihrem optischen Verhalten dem triklinen System an. Auf der Blattfläche tritt schief eine positive Bisectrix aus. Die der Axe der größten optischen Elastizität entsprechende Auslöschungsrichtung bildet einen sehr kleinen aber doch deutlich wahrnehmbaren Winkel mit der Längsrichtung der Blätter. Der Pleochroismus ist lebhaft, a = hellgelblich, b = rötlich braungelb, die Doppelbrechung sehr stark.

Azodibenzoyl besitzt die charakteristischen Eigenschaften der Azokörper, ist sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, unlöslich in Wasser. Es besitzt orangerote Farbe und verpufft schwach, wenn es schnell für sich erhitzt wird. Reduktionsmittel führen dasselbe leicht in Dibenzoylhydrazin, die entsprechende Hydrazoverbindung, über.

Geringe Mengen von Azodibenzoyl wurden in absolutem Alkohol gelöst, und in die Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Sofort verschwand die rote Farbe, und Dibenzoylhydrazin schied sich gallertartig ab.

Wird Azodibenzoyl mit Wasser, wäßrigem Alkohol, Säuren oder Alkalien behandelt, so entfärbt es sich unter Gasentwicklung. Absoluter Alkohol ruft dagegen auch beim Kochen keine Veränderung hervor. Mit konzentrierter Schwefelsäure verpufft Azodibenzoyl ziemlich heftig.

Einwirkung von Wasser auf Azodibenzoyl.

0,7 g Azodibenzoyl wurden mit 20 ccm Wasser übergossen und blieben zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen, wobei sich fortgesetzt geringe Mengen Stickstoff entwickelten. Dann wurde die Temperatur auf 60° gesteigert. Die Gasentwicklung wurde lebhaft, und die Masse war nach drei Stunden entfärbt.

Es entwickelten sich 34 ccm N, bei 17° und 754 mm Druck gemessen, was 0,04 g N entspricht, oder, da 0,7 g Azodibenzoyl 0,082 g N enthalten, der Hälfte des gesamten Stickstoffgehalts. Die in Wasser unlösliche weiße Substanz wurde abfiltriert und so lange mit Wasser von 60° ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagierte. Es blieben 0,43 g Substanz ungelöst, die aus Alkohol umkristallisiert feine Nadeln vom Schmelzp. 206° etwa bildeten und sich identisch erwiesen mit dem aus Dibenzoylhydrazinnatrium und Benzoylchlorid dargestellten Tribenzoylhydrazin, $(C_6H_5CO)_2N.NHCOC_6H_5$, dessen Darstellungsweise und Beschreibung weiter unten erfolgt.

Aus dem erkalteten Filtrat und dem Waschwasser fielen

[1]) Diese Angaben verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Salomon in Heidelberg.

Spuren von Dibenzoylhydrazin aus, deren unscharfer Schmelzpunkt über 230° lag. Dieselben wurden abfiltriert, und das Filtrat mit Ammoniak eingedampft. Es blieben 0,23 g saures benzoësaures Ammonium vom Schmelzp. 187° zurück, 0,215 g Benzoësäure entsprechend.

Die Gleichung

$$\underset{(0,7\text{ g})}{2C_6H_5CON:NCOC_6H_5} + H_2O = \underset{(0,041\text{ g})}{N_2} + \underset{(0,179\text{ g})}{C_6H_5CO_2H} + \underset{(0,506\text{ g})}{(C_6H_5CO)_2NNHCOC_6H_5}$$

verlangt insgesamt 0,726 g Reaktionsprodukte, während

Tribenzoylhydrazin	0,42 g
Benzoësäure	0,215 g
N	0,040 g
	0,685 g gefunden wurden.

Einwirkung von Alkali auf Azodibenzoyl.

0,4796 g Azodibenzoyl wurden mit alkoholischer Natriumalkoholatlösung in der Kälte behandelt. Es entwickelten sich 30,1 ccm N bei 25° und 757 mm Druck, entsprechend 0,033 g N. Aus dem Reaktionsgemisch konnten 0,231 g Dibenzoylhydrazin isoliert werden.

Die Gleichung

$$2C_6H_5CON:NCOC_6H_5 + 2NaOH = C_6H_5CONHNHCOC_6H_5 + N_2 + 2C_6H_5COONa$$

erfordert für 0,4796 g angewandtes Azodibenzoyl 0,029 g N und 0,239 g Dibenzoylhydrazin.

Einwirkung von Säuren auf Azodibenzoyl.

0,6 g Azodibenzoyl wurden mit starker Schwefelsäure (3 Teile Säure, 1 Teil Wasser) behandelt. Es trat Reaktion unter heftiger Gasentwicklung ein. Nach $^1/_4$ Stunde war die Masse entfärbt. Es entwickelten sich 27,2 ccm N bei 17° und 756 mm Druck, entsprechend 0,031 g N. Das Reaktionsgemisch wurde in Eiswasser gegossen, filtriert und hinterließ 0,5 g Benzoësäure vom Schmelzp. 120°. Das schwefelsaure Filtrat wurde mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Es bildeten sich 0,2 g Benzaldazin, die 0,3 g Hydrazin entsprechen.

Die Gleichung

$$2C_6H_5CON:NCOC_6H_5 + 4H_2O = 4C_6H_5CO_2H + N_2 + N_2H_4$$

erfordert für 0,6 g Azodibenzoyl 0,61 g Benzoësäure, 0,035 g N und 0,039 g N_2H_4.

Tribenzoylhydrazin, $(C_6H_5CO)_2N.NHCOC_6H_5$.

10 g Dibenzoylhydrazinnatrium wurden in trockenem Äther in einem Erlenmeyerschen Kolben suspendiert, und, mit ungefähr der berechneten Menge säurefreien Benzoylchlorids versetzt, einige Zeit gekocht. Nach dem Filtrieren wurde der Rückstand mit heißem Alkohol ausgezogen und nach Zusatz von etwas heißem Wasser Tribenzoylhydrazin beim Erkalten in farblosen Prismen vom Schmelzp. 206° etwa erhalten.[1]) Außerdem

[1]) Da Tribenzoylhydrazin schon bei 200° in Diphenylfurodiazol und Benzoësäure zu zerfallen beginnt, wird je nach der Schnelligkeit und Dauer des Erhitzens ein etwas höherer oder niedrigerer Schmelzpunkt gefunden. Der bei langsamem Erhitzen von Hrn. Weindel zu 198° gefundene Schmelzpunkt des bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dibenzhydrazid in Gegenwart von Pyridin hat zu der irrigen, in der Fußnote dies. Journ. [2] **69**, 156 geäußerten Vermutung, daß zwei

fielen ziemlich beträchtliche Mengen von Dibenzoylhydrazin aus, dessen Auftreten wohl auf geringe Spuren von Feuchtigkeit zurückzuführen ist, derart, daß Benzoylchlorid verseift wird, und so gebildete Salzsäure und Benzoësäure Dibenzoylhydrazinnatrium zersetzen.

Statt des Äthers kann man als Verdünnungsmittel mit Vorteil Tetrachlorkohlenstoff anwenden, da bei dessen höherem Siedepunkte die Reaktion schneller vor sich geht.

0,2113 g Substanz gaben 15,2 ccm N bei 23° und 760 mm Druck.
0,2876 g Substanz lieferten 0,7718 g CO_2 und 0,1250 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{16}O_3N_2$:		Gefunden:
C	73,26	73,19 %
H	4,65	4,83 „
N	8,08	8,11 „.

Tribenzoylhydrazin ist in Wasser und Äther schwer löslich, in heißem Alkohol leicht löslich. Alkalien spalten eine Benzoylgruppe ab und liefern Salze des Dibenzoylhydrazins.

Versetzt man z. B. eine heiße alkoholische Lösung von Tribenzoylhydrazin mit alkoholischem Natriumäthylat, so scheidet sich beim Erkalten Dibenzoylhydrazinnatrium in den charakteristischen Kristallen ab.

Das durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dibenzhydrazidnatrium gewonnene Tribenzoylhydrazin ist identisch mit dem aus Azodibenzoyl durch Kochen mit Wasser oder wäßrigem Alkohol erhaltenen.

Acetyldibenzoylhydrazin,

$$C_6H_5CONHN<\begin{matrix}COC_6H_5\\COCH_3\end{matrix}$$

wurde bei Einwirkung von Acetylchlorid auf Dibenzoylhydrazinnatrium in ätherischer Lösung erhalten. Der beim Ver-

---

Isomere des Tribenzoylhydrazins bestehen dürften, geführt. Der an dieser Stelle angegebene Schmelzp. 212° wird nur bei sehr schnellem Erhitzen gefunden. In Ergänzung der dort gegebenen Zusammenstellung der Benzoylabkömmlinge des Hydrazins ist das bei Einwirkung eines Überschusses von Benzoylchlorid auf Dibenzhydrazid in Pyridinlösung bei Wasserbadtemperatur entstehende Tetrabenzoylhydrazin anzuführen. Schmelzpunkt 220° etwa. Kleinkristallinisches Pulver.

0,2437 g Substanz gaben 13,2 ccm N bei 16° und 754 mm Druck.
0,4732 g Substanz gaben 1,303 g CO_2 und 0,0178 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{20}N_2O_4$:		Gefunden:
C	75,00	75,10 %
H	4,22	4,46 „
N	6,25	6,34 „.

Nachtrag bei Durchsicht der Korrektur:

Freundler, Centralbl. 1904, II, 97 hat ebenfalls durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dibenzoylhydrazin in Pyridin Tetrabenzoylhydrazin dargestellt, und gibt für das aus Eisessig umkristallisierte Produkt den Schmelzp. 238° an. Die Schnelligkeit des Erhitzens ist auch hier von Einfluß, da Tetrabenzoylhydrazin bei der hohen Temperatur in Diphenylfurodiazol und Benzoësäureanhydrid zu zerfallen beginnt.

dunsten des Filtrates verbleibende Rückstand gab aus Alkohol umkristallisiert derbe farblose Kristalle, die bei 169°—170° schmolzen. Der ungelöste Teil des Reaktionsproduktes wurde mit Äther im Soxlethschen Apparat extrahiert. So gelang es, weitere Menge von Acetyldibenzoylhydrazin zu erhalten. Die Gesamtausbeute betrug aber nie mehr als 20% der theoretischen, der Rest bestand aus Dibenzoylhydrazin.

0,1892 g Substanz gaben 17,1 ccm N bei 20° und 764 mm Druck.
0,3820 g Substanz gaben 0,9524 g CO_2 und 0,1705 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_3N_2$:	Gefunden:
C	68,07	68,01 %
H	4,96	4,96 „
N	9,93	10,38 „.

Acetyldibenzoylhydrazin ist in Wasser und in Äther wenig, in heißem Alkohol leicht löslich. Alkalien spalten die Acetylgruppe ab.

Dibenzoylhydrazidoameisensäureäthylester,

$$C_6H_5CONH.N<\begin{matrix}COC_6H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}.$$

Dibenzoylhydrazinsilber wurde in trockenem Äther suspendiert, und Chlorkohlensäureester im Überschuß zugegeben. Schon in der Kälte trat Reaktion ein. Nach mehrstündigem Schütteln war die gelbe Farbe des Silbersalzes verschwunden. Das Reaktionsgemisch wurde dann im Soxlethschen Apparat mit Äther ausgezogen. Aus diesem schied sich beim Eindunsten eine weiße Substanz ab, die aus stark verdünntem Alkohol umkristallisiert wurde. Es fielen feine farblose Nadeln aus, die sich ähnlich wie Dibenzoylhydrazin zu einer schwammigen Masse verfilzten. Der Ester schmilzt bei 130°, ist sehr leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Äther, schwer in Wasser.

0,1138 g Substanz gaben 8,8 ccm N bei 15° und 756 mm Druck.
0,1989 g Substanz lieferten 0,4792 g CO_2 und 0,0978 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_4N_2$:	Gefunden:
C	65,39	65,70 %
H	5,13	5,46 „
N	8,97	9,01 „.

Es gelang nicht, durch Verseifung des Esters die freie Säure darzustellen. Bei kurzem Kochen mit alkoholischer Natronlauge entstand Dibenzoylhydrazinnatrium.

Chlorhydrat des Hydrazidoameisensäureesters, $C_2H_5OOC.NH.NH_2, HCl$.

2 g mit trockenem Äther überschichtetes Hydrazinhydrat wurden in einer Kältemischung gut gekühlt, und 2 g Chlorkohlensäureester unter Umschütteln nach und nach hinzugegeben. In die sorgfältig abgehobene ätherische Schicht wurde trockene Salzsäure eingeleitet. Es schieden sich farb-

lose, stark hygroskopische Kristalle vom Schmelzp. 129° ab, die abfiltriert und im Exsikkator über Kali getrocknet wurden.

0,1614 g Substanz gaben 28,4 ccm N bei 16° und 738 mm Druck.
0,2908 g Substanz lieferten 0,2978 g AgCl.

	Berechnet für $C_9H_9O_3N_2Cl$:	Gefunden:
N	19,93	19,92 %
Cl	25,26	25,33 „ .

Das Chlorhydrat gab in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd ein weißes Kondensationsprodukt, das im Schmelzp. (135° bis 136°) und allen übrigen Eigenschaften mit dem von Thiele und Lachmann[1]) zuerst dargestellten Benzalhydrazincarbonsäureester übereinstimmte.

Dibenzoylhydrazidoessigsäureäthylester,

$$C_6H_5CONHN<\begin{matrix}COC_6H_5\\CH_2COOC_2H_5\end{matrix}.$$

5 g Natriumsalz wurden mit einem großen Überschuß von Chloressigester einen Tag lang im Rohr auf 130° erhitzt. Der braun gefärbte Bombeninhalt wurde zur Entfernung des überschüssigen Chloressigesters mit wenig Äther auf ein Filter gespült, abgesaugt, mit Äther und Wasser ausgewaschen, dann in heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich zunächst Dibenzoylhydrazin, und nach stärkerem Eindampfen Dibenzoylhydrazidoessigester in farblosen Kristallen vom Schmelzp. 112° bis 113° ab. Dieselben lösen sich sehr schwer in Wasser, leicht in Äther, sehr leicht in Alkohol. Alle Eigenschaften stimmen mit denjenigen überein, welche Traube[2]) für den aus Isonitraminessigsäure durch Reduktion und nachheriges Benzoylieren dargestellten Dibenzoylhydrazidoessigester festgestellt hat.

0,1066 g Substanz lieferten 8 ccm N bei 18° und 752,5 mm Druck

	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4N_2$:	Gefunden:
N	8,59	8,59 %.

Dibenzoylhydrazidoessigsaures Silber,

$$C_6H_5CONHN<\begin{matrix}COC_6H_5\\CH_2COOAg\end{matrix}.$$

Dibenzoylhydrazidoessigsäureäthylester wurde in wenig Alkohol gelöst, die zur Verseifung notwendige Menge Natriumalkoholat hinzugegeben, und das Ganze zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf in Wasser gegossen, mit Salpetersäure sorgfältig neutralisiert und mit wäßriger Silbernitratlösung versetzt. Es schied sich das Silbersalz der Dibenzoylhydrazidoessigsäure als weißer Niederschlag aus.

0,152 g Substanz lieferten 0,0412 g Ag.
0,1093 g Substanz gaben 6,6 ccm N bei 24° und 767 mm Druck.

[1]) Ann. Chem. 288, 293 (1895). [2]) Ber. 31, 162 (1898).

	Berechnet für $C_{16}H_{13}O_4N_2Ag$:	Gefunden:
Ag	26,66	27,10 %
N	6,91	6,84 „ .

Dibenzoylhydrazidoessigsäure,

$$C_6H_5CONH.N<\begin{matrix}COC_6H_5\\CH_2COOH\end{matrix}.$$

Dibenzoylhydrazidoessigsaures Silber wurde fein gepulvert und mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte durchgeschüttelt. Der Rückstand wurde abfiltriert, zuerst mit stark verdünnter Salpetersäure, dann mit kaltem Wasser ausgewaschen und zuletzt aus viel Wasser umkristallisiert.

Die freie Säure stellt kleine, flache, farblose Prismen dar, die bei 195° unter Gasentwicklung schmelzen, in Alkohol leicht, in Wasser und Äther schwer löslich sind.

0,1174 g Substanz gaben bei 23° und 752 mm Druck 10,2 ccm N.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4N_2$:	Gefunden:
N	9,40	9,68 %.

Dibenzoylbenzylhydrazin[1]),

$$C_6H_5CONH.N<\begin{matrix}CO.C_6H_5\\CH_2C_6H_5\end{matrix}.$$

10 g Natriumsalz wurden mit einem Überschuß von Benzylchlorid einen Tag lang auf 150° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther und Wasser ausgewaschen und dann aus Alkohol umkristallisiert Es schieden sich derbe, farblose Kristalle vom Schmelzp. 152° ab.

0,1252 g Substanz gaben 9,4 ccm N bei 24° und 753 mm Druck.
0,1935 g Substanz lieferten 0,5408 g CO_2 und 0,0941 g H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2N_2$:	Gefunden:
C	76,36	76,22 %
H	5,45	5,39 „
N	8,48	8,34 „ .

Das in der oben beschriebenen Weise dargestellte Dibenzoylbenzylhydrazin stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von Curtius durch Benzoylieren des Benzylhydrazins dargestellten völlig überein.

Dibenzoyläthylhydrazin[2]),

$$C_6H_5CONHN<\begin{matrix}COC_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}.$$

5 g Dibenzoylhydrazinnatrium wurden mit einem Überschuß von Äthylbromid im Rohr vier Stunden lang auf 130° erhitzt. Dem Reaktionsprodukt konnte zunächst mit Äther nur Diphenylfurodiazol vom Schmelzp. 138°, welches weiter durch seine Silbernitratdoppelverbindung vom Schmelzp. 275° charakterisiert wurde, entzogen werden.

Der in Äther unlösliche Rückstand wurde mit Alkohol

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 62, 97 (1900).
[2]) Vergl. Ber. 34, 3268 (1900).

ausgezogen, und die Lösung in geeigneter Weise mit Wasser verdünnt. Es schieden sich neben viel Dibenzoylhydrazin derbe farblose Kristalle aus, von denen einige bei etwa 100°, andere bei 133° schmolzen. Die ersteren, Dibenzoyläthylhydrazin + H_2O, verwitterten nach längerem Liegen im Exsikkator zu einem weißen Kristallpulver von gleichem Schmelzpunkt 133° und identisch mit den letzterwähnten Kristallen.

0,1254 g Substanz gaben 11,1 ccm N bei 14° und 760 mm Druck.
0,1749 g Substanz lieferten 0,4585 g CO_2 und 0,0905 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_2$:	Gefunden:
C	71,64	71,49 %
H	5,96	5,74 „
N	10,44	10,42 „.

Dibenzoyläthylhydrazin ist in Äther und Wasser ziemlich schwer löslich, in Alkohol leicht löslich.

Dibenzoylpropylhydrazin[1]),

$$C_6H_5CONHNCOC_6H_5$$
$$|$$
$$C_3H_7$$

n-Propylbromid wurde mit Dibenzoylhydrazinnatrium im Rohr auf 140° erhitzt. Das überschüssige Propylbromid wurde mit Äther weggewaschen, und die Masse mit viel heißem Wasser behandelt. Der unlösliche Anteil wurde in Alkohol gelöst, und das sich beim Erkalten zunächst abscheidende Dibenzoylhydrazin abfiltriert. Nach dem Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser schieden sich aus derselben flache, stark glänzende Nadeln vom Schmelzp. 131° ab, die in Alkohol leicht löslich, in Äther und Wasser schwer löslich waren.

0,1124 g Substanz gaben bei 27,5° und 750 mm Druck 10,3 ccm N.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_2N_2$:	Gefunden:
N	9,93	9,95 %.

Propylester des Benzoylpropylhydrazins,

$$C_6H_5C\begin{matrix}=N\,NHC_3H_7\\ \diagdown OC_3H_7\end{matrix}$$

Erhitzt man Dibenzoylhydrazinnatrium mit Propylbromid einen Tag lang auf 160°, so scheiden sich nach mehrtägigem Stehen derbe Kristalle ab, die das Bromhydrat des Esters darstellen. Um sie rein zu gewinnen, wurde der von Propylbromid getrennte feste Rückstand mit wenig heißem mit Bromwasserstoffsäure angesäuertem Wasser ausgezogen, aus der Lösung wurde der Hydrazidoester mittelst Alkali ausgefällt und nach dem Absaugen in wenig Bromwasserstoffsäure gelöst. Nach dem Erkalten schied sich das Bromhydrat in Gestalt von feinen Nadeln vom Schmelzp. 209° aus.

Der freie Ester zeigt, aus Alkohol umkristallisiert, den

[1]) Vergl. Ber. 34, 3268 (1900).

Schmelzp. 100°. Er bildet feine seidenglänzende Nadeln, die in Alkohol und Äther leicht löslich, in Wasser fast unlöslich sind. Auf Zusatz von Alkali reduzieren sie ammoniakalische Silberlösung.

0,1045 g Hydrazidoester gaben 12 ccm N bei 29° u. 762 mm Druck.
0,2079 g Hydrazidoester gaben 0,5396 g CO_2 und 0,1728 g H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{20}ON_2$:	Gefunden:
C	70,91	70,79 %
H	9,09	9,31 „
N	12,72	12,48 „.

0,2783 g Bromhydrat gaben 0,1715 g AgBr.
0,1520 g Bromhydrat gaben 11,9 ccm N bei 15° u. 755 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{21}ON_2Br$:	Gefunden:
Br	26,57	26,19 %
N	9,30	9,36 „.

Chlorhydrat des Propylhydrazins, $C_3H_7NH.NH_2$, HCl.

Hydrazinhydrat (1 Mol.) wurde mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von n-propylschwefelsaurem Kalium (2 Mol.) sieben Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die beim Erkalten sich abscheidenden Kristalle von saurem Kaliumsulfat wurden abgesaugt, das Filtrat angesäuert und zur Entfernung unveränderten Hydrazins mit Benzaldehyd ausgeschüttelt; ein Überschuß des letzteren wurde mit Äther entfernt. Die Lösung wurde alkalisch gemacht. Es schied sich ein Öl von laugenartigem Geruch ab, das mit Wasserdampf übergetrieben und in Salzsäure aufgefangen wurde. Die Lösung wurde auf dem Wasserbad eingedampft. Es blieben schwach gefärbte hygroskopische Kristalle zurück, welche ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung schon in der Kälte reduzierten. Das Chlorhydrat selbst wurde nicht analysiert, sondern nach Schotten-Baumann benzoyliert. Das beim Schütteln der Lösung mit Natronlauge und Benzoylchlorid gebildete Dibenzoylpropylhydrazin blieb bei Anwendung von viel Natronlauge in Lösung. Wurde die Lösung dagegen angesäuert und zum Wiederauflösen von ausfallender Benzoësäure mit Soda versetzt, so blieb ein weißer flockiger Niederschlag zurück, der aus verdünntem Alkohol umkristallisiert farblose Nadeln vom Schmelzp. 131° bildete, welche mit dem aus Dibenzoylhydrazinnatrium und Propylbromid dargestellten Dibenzoylpropylhydrazin identisch waren.

0,1114 g Substanz gaben 10,3 ccm N bei 26,5° und 751 mm Druck.
0,1749 g Substanz gaben 0,4638 g CO_2 und 0,0999 g H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_2N_2$:	Gefunden:
C	72,34	72,32 %
H	6,38	6,34 „
N	9,93	10,11 „.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

44. Über Dibenzhydrazid und Azodibenzoyl;

von

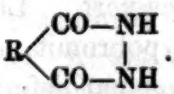
E. Mohr.

[Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juli 1904.]

Bei einer Versuchsreihe, über welche später berichtet werden soll, handelte es sich um die Untersuchung der Einwirkung von Oxydationsmitteln in kalter, wäßrig-alkalischer Lösung auf sekundäre Säurehydrazide vom Typus

$$R.CO.NH.NH.CO.R$$

und



Hier sollen zunächst nur die Beobachtungen besprochen werden, welche bei der Untersuchung des Dibenzhydrazids gemacht wurden. Dieses Gebiet bearbeitete ich zum Teil in Gemeinschaft mit Herrn Dr. E. Klaiber (s. Dissertation, Heidelberg, 1902) zum Teil mit Herrn Dr. W. Schneider; beiden Herren spreche ich nochmals meinen besten Dank für ihre Hilfe aus.

Das zu diesen Versuchen verwendete Dibenzhydrazid wurde nach der von Pellizzari[1]) angegebenen Methode dargestellt (Benzoylierung von Hydrazin in kalter, wäßriger, alkalischer Lösung nach Schotten-Baumann). Auf 1 Molekül Hydrazinsulfat und 2 Moleküle Benzoylchlorid mußten 5,0—5,5 Moleküle Alkali angewendet werden; die Ausbeute betrug 60—65 % der Theorie. Zur Reinigung wurde das Dibenzhydrazid zweimal aus siedendem Alkohol umkristallisiert und dann auf dem Wasserbade getrocknet. 1,00 g aus Alkohol umkristallisiertes Dibenzhydrazid löst sich in etwa 33—40 ccm siedendem Alkohol (D = 0,810—0,815); beim

[1]) Atti R. Accad. d. Linc. Roma [5] 8 I, 327 (1899); Chem. Centr. 1899, I, 1240.

Erkalten kristallisiert 0,7—0,8 g wieder aus. Unreines (rohes) Dibenzhydrazid scheint leichter löslich zu sein; absoluter Alkohol scheint etwas weniger Dihydrazid zu lösen als Alkohol von der Dichte 0,81. Bei 25° löst 160g absoluter Alkohol 1,0 g reines Dibenzhydrazid. Dibenzhydrazid beginnt oberhalb 230° zu erweichen und schmilzt zwischen 237° und 239° (unkorr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, die erst bei etwa 280° Gasentwicklung zeigt.

I. 0,1496 g Substanz gaben 15,2 ccm N bei 14,6° und 754,7 mm.
II. 0,1498 g Substanz gaben 15,5 ccm N bei 19,2° und 758,0 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_2$:	Gefunden:	
N	11,9	11,8	11,8 %.

Zunächst soll der Verlauf der Oxydation von Dibenzhydrazid beschrieben werden, wie er sich bei Gegenwart von überschüssigem Alkali abspielt, d. h. bei Gegenwart von so viel Alkali, daß die Lösung bis zum Ende der Reaktion hinreichend alkalisch reagiert. Lösungen von Chlorkalk, Kalium- oder Natriumhypobromit, Jodjodkalium, Ferricyankalium und Kaliumpermanganat liefern unter diesen Umständen in ziemlich schnell und glatt verlaufender Reaktion als einzige, faßbare Oxydationsprodukte Stickstoff und Benzoësäure.

$$C_6H_5\,CO.NH.NH.CO.C_6H_5 + 2O = 2C_6H_5.COOH + N_2.$$

Die unten mitgeteilten Messungen zeigen, daß das bei dieser Reaktion frei werdende Stickstoffquantum recht genau auf den durch diese Gleichung ausgedrückten Reaktionsverlauf stimmt.

Ammoniakalische Silberlösung wird von alkalischer Dibenzhydrazidlösung unter Spiegelbildung bei Zimmertemperatur recht langsam, beim Kochen schneller reduziert. Fehlingsche Lösung fällt bei Zimmertemperatur aus alkalischer Dibenzhydrazidlösung einen flockigen, schwarzbraunen, bisher noch nicht analysierten Niederschlag, der sich beim Erwärmen ziemlich schnell verändert, offenbar unter Kupferoxydulabscheidung. Dieser schwarzbraune Niederschlag ist wahrscheinlich ein Cuprisalz des Dibenzhydrazids, denn er zerfällt beim Übergießen mit kalter, verdünnter Salzsäure sofort vollständig in Kupferchlorid und Dibenzhydrazid (identifiziert durch seine Löslichkeit in kalter, verdünnter Natronlauge und siedendem Alkohol, durch seine Kristallform, durch sein Verhalten gegen

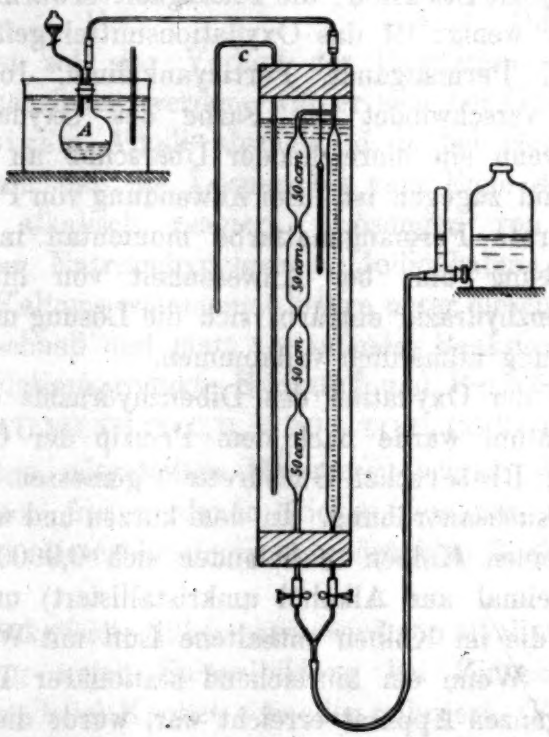
$KMnO_4$ und durch die Überführung in Azodibenzoyl). Wasserstoffsuperoxyd scheint in alkalischer Lösung Dibenzhydrazid absolut nicht zu oxydieren.

Die Empfindlichkeit des Dibenzhydrazids gegen Oxydationsmittel in alkalischer Lösung kann man am besten in der Weise zeigen, daß man zu einer Lösung des Dihydrazids in überschüssiger, kalter, verdünnter Natron- oder Kalilauge das betreffende Oxydationsmittel hinzugibt. Enthält die Lösung nicht zu wenig Dibenzhydrazid (in 10 ccm Lösung etwa ein Milligrammmolekül Dibenzhydrazid = 0,24 g), so entwickelt sich sofort massenhaft Stickstoff; die Flüssigkeit erwärmt sich hierbei nur sehr wenig; ist das Oxydationsmittel gefärbt (Hypobromitlösung, Permanganat, Ferricyankalium, Jodjodkaliumlösung), so verschwindet die Farbe des Oxydationsmittels momentan, wenn ein hinreichender Überschuß an Alkali und Dibenzhydrazid zugegen ist. Bei Anwendung von Permanganat schlägt die rote Permanganatfarbe momentan in die grüne Manganatfärbung um; bei Anwesenheit von hinreichenden Mengen Dibenzhydrazid entfärbt sich die Lösung unter Braunsteinabscheidung allmählich vollkommen.

Das bei der Oxydation des Dibenzhydrazids entstehende Stickstoffquantum wurde nach dem Prinzip der Gasverdrängung in einer Bleierschen Gasbürette[1]) gemessen. Die Figur zeigt die Versuchsanordnung. In dem kurzen und weithalsigen, möglichst kleinen Kolben *A* befanden sich 0,9600 g Dibenzhydrazid (zweimal aus Alkohol umkristallisiert) und 1,0 ccm Wasser (um die im Kolben enthaltene Luft mit Wasserdampf zu sättigen). Wenn ein hinreichend stationärer Temperaturzustand im ganzen Apparat erreicht war, wurde die „Anfangsstellung des Meniskus" in der Bürette, Druck und Temperatur notiert; dann wurden genau abgemessene Mengen Oxydationsmittel und Natronlauge durch den Tropftrichter hinzugegeben;

[1]) Ber. 30, 2759 (1897). Die Bürette war nach Angabe von Hrn. Dr. Bodenstein (Zeitschr. f. phys. Chem. 29, 670 [1899]) in etwas größeren Dimensionen, als sie Bleier angibt, ausgeführt worden. Einige kleine Abweichungen von der Bleierschen Konstruktion können als unwesentlich hier außer Betracht bleiben. Herrn Dr. Bodenstein spreche ich für gütige Überlassung der Bürette auch an dieser Stelle nochmals meinen herzlichsten Dank aus.

beim Zusatz der Flüssigkeiten durch den Tropftrichter wurde genau darauf geachtet, daß wirklich die Gesamtmenge des in den Tropftrichter mit der Pipette eingemessenen Flüssigkeitsquantums, aber keine Luft durch den Tropftrichterhahn in den Entwicklungskolben mit eintrat. Die Stickstoffentwickelung wurde durch häufiges Umschütteln möglichst beschleunigt. Die Sperrflüssigkeit in der Gasbürette war mit Luft gesättigtes Wasser. Wenn in der Gasbürette keine Zunahme des Gasvolumens mehr bemerkt werden konnte, wurde wieder Druck, Temperatur und Meniskusstellung in der Bürette notiert.



Betreffs der Temperaturablesungen ist folgendes zu bemerken: In dem Wasserbad, welches den Kolben *A* umgab, (4 l Kapazität) befand sich ein in ganze Grade geteiltes Normal-Thermometer, im Wassermantel der Gasbürette ein in Fünftelgrade geteiltes Normal-Thermometer. Durch das Rohr *C* konnte Luft in den Wassermantel der Gasbürette geblasen werden, wodurch lokale Temperaturdifferenzen verhindert wurden.

Da die Versuche aus äußeren Gründen leider in einem

Raume von sehr schwankender Temperatur ausgeführt werden mußten, zeigten die Wasserbäder meist verschiedene Temperatur[1]); wenn das in dem einen Wasserbad enshaltene Gasvolumen v_1 die Temperatur t zeigte und das Gasvolumen v_2 im anderen Wasserbade die Temperatur $t + \Delta t$, dann wurde als mittlere Temperatur des gesamten Gasvolumens $v_1 + v_2$ die Temperatur

$$t + \Delta t \frac{v_2}{v_2 + v_1}$$

angenommen. Diese Annahme ist zwar nicht ganz korrekt, doch läßt sich leicht zeigen, daß der hierbei begangene Fehler sicher viel weniger als 0,1 ccm ausmacht, also vernachlässigt werden darf.

War die „Anfangsstellung des Meniskus" in der Bürette M_1, M_2 die Stellung des Meniskus in der Gasbürette nach beendigter Gasentwicklung, das Volumen der Oxydationslösung p ccm und das der zugegebenen Natronlauge n ccm, so beträgt unter der Voraussetzung, daß Barometerstand und Temperatur sich inzwischen nicht geändert haben, das entwickelte (feucht gemessene) Stickstoffquantum

$$V = M_2 - (M_1 + p + n)$$

In denjenigen Fällen, wo während des Versuchs Temperatur und Luftdruck sich änderten[2]), wurde eine Ausgleichsrechnung nach folgendem Prinzip ausgeführt:

Es sei P_1 und T_1 Druck und Temperatur vor Beginn der Oxydation, P_2 und T_2 die entsprechenden Werte am Ende des Versuchs; das am Schluß des Versuchs in dem Apparate eingeschlossene feuchte Gasquantum wurde nun rechnerisch reduziert auf den Druck P_1 und die Temperatur T_1. Die Differenz zwischen dem so gefundenen Endvolumen und dem Anfangsvolumen ist die beim Druck P_1 und der Temperatur T_1 feucht gemessene Stickstoffmenge (in ccm ausgedrückt), die bei der Oxydation sich entwickelt hat.

---

[1]) Meist war die Temperaturdifferenz kleiner als 1,5°, nie überstieg sie 2,0°. Die Berechnung des Endresultates vereinfacht sich sehr, wenn man Entwicklungskolben und Bürette in eines und dasselbe Wasserbad oder gar in einen Thermostaten stellt.

[2]) Jeder einzelne Versuch dauerte je nach den Verhältnissen 5,5 bis 78,5 Stunden.

Die oben erwähnte rechnerische Reduktion des Endvolumens v_2 auf Anfangsdruck und Anfangstemperatur erfolgte nach der leicht abzuleitenden Formel

$$v_2' = v_2 \frac{P_2 - p_2}{P_1 - p_1} \cdot \frac{T_1}{T_2}$$

p_1 und p_2 sind die Tensionen des Waserdampfs bei den Temperaturen T_1 und T_2; die Temperaturen werden natürlich immer in absoluter Zählung in Rechnung gestellt. Diese Formel hat den Vorzug, daß die Quotienten

$$\frac{P_2 - p_2}{P_1 - p_1} \text{ und } \frac{T_1}{T_2}$$

meist sehr nahe gleich 1 sind, was die Rechnung bekanntlich wesentlich vereinfacht.

Zu diesen Berechnungen muß man die Gesamtmenge des jeweils im ganzen Apparate enthaltenen Gases kennen; daher wurden die im Entwickelungskolben, Tropftrichterrohr, Verbindungskapillare etc. enthaltenen Volumina durch Auswägen mit Wasser bezw. Quecksilber in geeigneter Weise bestimmt.

Die unten mitgeteilten Beispiele zeigen, daß man mit dieser Methode Resultate erzielen kann, die im allgemeinen höchstens um etwa je 1 % nach oben und unten vom Mittelwert abweichen; nur bei einem von 12 Versuchen betrug aus einem nicht aufgeklärten Grunde die Abweichung vom Mittelwert der übrigen Resultate fast 6,1 %.

Folgende Tabelle enthält in der ersten Kolumne die Bezeichnung der Versuche, in der zweiten Kolumne das bei jedem einzelnen Versuch im Entwicklungsgefäß enthaltene Flüssigkeitsquantum, in der dritten Kolumne den Mittelwert des bei der betreffenden Versuchsreihe entwickelten Stickstoffvolumens ausgedrückt in Prozenten der theoretischen Menge (das entwickelte Stickstoffvolumen betrug 95—100 ccm).

Oxydationsmittel	Volumen der wäßrigen Lösung im Entwicklungskolben	Entwickeltes N_2-Quantum
Kaliumpermanganat	25,0 ccm	100,5 % d. theor. Menge
Rotes Blutlaugensalz	35,0 ccm	99,6 % „ „ „
Chlorkalk	96,0 ccm	98,0 % „ „ „ [1]

[1]) Bei Berechnung dieses Mittelwertes wurde das eine bereits erwähnte, mit einem groben Fehler behaftete Resultat nicht berücksichtigt.

Diese Zusammenstellung zeigt, daß man das Flüssigkeitsquantum im Entwickelungskolben so klein wie irgend möglich machen muß, eine Maßregel, die bei der vorliegenden Versuchsreihe nach Möglichkeit eingehalten wurde.

I. Versuchsreihe.

Oxydationsmittel: Kaliumpermanganat.

$$3C_6H_5.CO.NH.NH.CO.C_6H_5 + 2KOH + 4KMnO_4 = 3N_2 + 6C_6H_5.COOK + 4MnO_2 + 4H_2O.$$

Größe des im Entwicklungskölbchen, Tropftrichterrohr Verbindungskapillare usw. enthaltenen Volumens: 71,92 ccm.

Zu diesen Versuchen wurde das Kölbchen mit 0,9600 g Dibenzhydrazid und 1,0 ccm Wasser beschickt; wenn der stationäre Temperaturzustand erreicht war, wurde zugegeben: 22,0 ccm einer bestimmten Kaliumpermanganatlösung (etwa 105 % der theoretischen Menge) und 2,0 ccm einer etwa 6-fach normalen Natronlauge (d. i. etwa das $4^1/_2$-fache der theoretisch notwendigen Menge). Daß die zugegebene Permanganatmenge zur vollkommenen Oxydation ausreichte, folgt auch daraus, daß die wäßrige Lösung nach vollendeter Reaktion immer noch die rote Permanganatfärbung zeigte.

Das Zahlenmaterial der einzelnen Versuche ist in der folgenden Tafel zusammengestellt. Es bedeutet:

A bezw. *E* die Stellung des Meniskus in der Gasbürette vor bezw. nach der Oxydation;

t_a, t_e, P_a und P_e die zugehörigen Temperaturen und Drucke;

Z die Zeit (in Stunden), die zwischen dem Beginn der Oxydation und der definitiven Bestimmung des Endvolumens verstrich;

N die entwickelte Stickstoffmenge ausgedrückt in Prozenten der theoretischen Menge.

	1. Versuch	2. Versuch [1])	3. Versuch	4. Versuch [1])
A	9,40 ccm	11,10	22,95	27,80
t_a	16,75°	18,3	19,0	21,0
P_a	758,8 mm	766,0	745,0	766,0
Z	20,0 Stunden	5,5	6,0	6,0
E	130,50 ccm	133,55	145,50	151,10
t_e	16,8°	17,8	19,2	19,1
P_e	766,0 mm	764,8	750,5	766,0
N	101,6 %	99,8	99,7	100,9

Der Mittelwert der gemessenen Stickstoffmengen ist 100,5 % der theoretischen Menge.

II. Versuchsreihe.

Oxydationsmittel: Ferricyankalium.

$$C_6H_5.CO.NH.NH.CO.C_6H_5 + 4K_3FeCy_6 + 6KOH = 2C_6H_5.CO.OK + N_2 + 4K_4FeCy_6 + 4H_2O.$$

Versuchsanordnung, Dimensionen des Entwicklungskolben usw. genau wie bei der I. Versuchsreihe.

Die verwendete Ferricyankaliumlösung enthielt im Liter etwa 0,67 Grammmolekulargewichte Ferricyankalium (220 g); beim 1. Versuch wurden 26,0 ccm dieser Lösung verwendet (108 % der theoretischen Menge), bei den drei folgenden Versuchen 28,0 ccm (116 % der theoretischen Menge); ferner wurden immer 6,0 ccm einer ca. 6-fach normalen Natronlauge zugegeben (133 % der theoretischen Menge). Beim 3. Versuch wurden in verschiedenen Zeitabständen wiederholt Ablesungen gemacht zur Kontrolle der Zuverlässigkeit der Methode.

Anordnung der Tafel genau wie oben.

	1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch			4. Versuch
A	8,40 ccm	7,05	6,65	—	—	5,25
t_a	18,7°	18,6	20,1	—	—	16,5
P_a	765,0 mm	768,5	762,0	—	—	771,0
Z	24,0 Stunden	24,5	7,1	24,3	78,5	7,7
E	135,45 ccm	141,50	137,10	137,85	137,30	137,25
t_e	19,4°	20,5	19,1	18,4	18,4	18,9
P_e	772,0 mm	760,0	761,0	758,0	761,0	769,0
N	98,7 %	100,2	98,8	99,4	99,5	100,1

Der Mittelwert der gemessenen Stickstoffmengen ist 99,6 % der theoretischen Menge.

[1]) Beim 2. und 4. Versuch wurden statt 2,0 4,0 ccm Natronlauge zugegeben.

III. Versuchsreihe.

Oxydationsmittel: Chlorkalk.

$$C_6H_5.CO.NH.NH.CO.C_6H_5 + 2Cl.Ca.OCl + 2NaOH = 2C_6H_5.COONa + N_2 + 2CaCl_2 + 2H_2O.$$

Wegen der geringen Konzentration der verwendeten Chlorkalklösung (0,107 Mol. Hypochlorition im Liter) mußte ein größerer Entwicklungskolben verwendet werden; dieser Kolben hatte einen etwa 5 cm langen Hals, so daß der Kolbeninhalt kräftig umgeschüttelt werden konnte, ohne daß Flüssigkeit an den Stopfen spritzte. Bei diesen Versuchen ballte sich das Dibenzhydrazid in der Chlorkalklösung zusammen und ging nur träge in Lösung; daher mußte häufig umgeschüttelt werden. Größe des im Entwicklungskolben, Tropftrichterrohr, Verbindungskapillare usw. enthaltenen Volumens 188,07 ccm. Es wurde angewendet: je 85,0 ccm Chlorkalklösung (113 % der theoretischen Menge) und je 10 ccm einer etwa 6-fach normalen Natronlauge (750 % der theoretischen Menge). Alles Übrige genau wie bei den früheren Versuchen.

	1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch	4. Versuch
A	7,15 ccm	0,65	7,35	4,95
t_a	19,5°	16,5	17,5	18,5
P_a	756,0 mm	747,0	733,0	755,5
Z	28,0 Stunden	53,0	unbekannt	24,0
E	201,70 ccm	196,55	202,40	198,50
t_e	20,2°	19,3	20,3	19,6
P_e	752,0 mm	746,0	755,0	754,0
N	98,1 %	98,0	104,0	98,0

Der Grund der großen Differenz zwischen dem Ergebnis des 3. Versuchs und den Ergebnissen der anderen Versuche konnte nicht mehr aufgefunden werden. Das Mittel aus den Ergebnissen des 1., 2. und 4. Versuchs ist 98,0 % der theoretischen Menge.

Azodibenzoyl.

Das bisher Gesagte gilt, wie oben bereits hervorgehoben wurde, nur unter der Voraussetzung, daß die Lösungen bis zum Ende der Reaktion hinreichend stark alkalisch gehalten

werden. Arbeitet man jedoch von Anfang an mit möglichst alkaliarmen Lösungen, d. h. mit solchen Lösungen, die auf ein Molekül Dibenzhydrazid nur wenig mehr als ein Molekül Ätzalkali enthalten, so entsteht unter Umständen außer Stickstoff und Benzoësäure noch ein anderes Oxydationsprodukt des Dibenzhydrazids, nämlich

Azodibenzoyl, $C_6H_5.CO.N:N.CO.C_6H_5$,

welches zuerst von Stollé und Benrath aus dem Silbersalz des Dibenzhydrazids und Jod dargestellt wurde.[1]) Die hier zu besprechende Darstellungsweise des Azodibenzoyls ist bequemer, als die Stollé-Benrathsche; sieht man von der Zeit ab, die auf das Trocknen der ätherischen Azodibenzoyllösung verwendet werden muß, so beansprucht die Darstellung von etwa 3—4 g Azodibenzoyl aus Dibenzhydrazid nur wenige Stunden.

Die Reaktion verläuft so glatt, daß man sie auch im kleinsten Maßstabe recht gut zur Charakterisierung und Identifizierung des Dibenzhydrazids verwenden kann (s. S. 299).

Auf diese Möglichkeit, Dibenzhydrazid in wäßrig-alkalischer Lösung in Azodibenzoyl überzuführen, wurden wir durch einen Zufall hingewiesen: als einmal eine zufällig sehr alkaliarme wäßrige Dibenzhydrazidlösung mit Kaliumhypobromitlösung oxydiert wurde, fiel Dibenzhydrazid aus, weil die bei der Reaktion entstehende Benzoësäure das Alkali verbraucht hatte; das ausfallende Dibenzhydrazid war aber nicht wie gewöhnlich weiß, sondern hellrosa gefärbt; durch Schütteln mit Äther konnte dem Dihydrazid eine schön kristallisierende, orangerote Substanz entzogen werden, die sich als Azodibenzoyl erwies.

Daß bei den früheren Versuchen, bei denen die Lösung bis zum Ende des Versuchs immer alkalisch reagierte, kein Azodibenzoyl aufgefunden werden konnte, findet seine Erklärung in der von Stollé und Benrath beobachteten Empfindlichkeit des Azodibenzoyls gegen Alkali (Reaktionsprodukte: Stickstoff, Benzoësäure und Dibenzhydrazid). Wählt man aber die Reaktionsbedingungen so, daß gleichzeitig mit der Oxydation

---

[1]) Ber. 33, 1769 (1900); dies. Journ. [2] 70, 264 (1904).

eines Teils des Dibenzhydrazids der Alkalititer auf Null herabsinkt, dann ist die Möglichkeit der Isolierung des Azodibenzoyls vorhanden.

Darstellung von Azodibenzoyl.

Wie Stollé und Benrath angeben[1]), bildet Dibenzhydrazid ein in Wasser unter nicht unbeträchtlicher Hydrolyse lösliches Natriumsalz. Für die vorliegende Aufgabe ist indessen die Darstellung und Isolierung dieses Natriumsalzes nach Stollé und Benrath nicht notwendig, sondern man löst direkt Dibenzhydrazid in verdünnter wäßriger Natronlauge auf. Hierbei ist einerseits darauf zu achten, daß das Natriumsalz in Natronlauge von mittlerer Konzentration (etwa 1—2fach normal) viel weniger löslich ist, als in ganz verdünnter Natronlauge, und andererseits darauf, daß das aus Alkohol umkristallisierte und dann auf dem Wasserbad getrocknete Dibenzhydrazid sich auffallend langsam bei Zimmertemperatur in verdünnter Natronlauge (0,1—0,2fach normal) auflöst. Es empfiehlt sich, auf 1 Millimol Dibenzhydrazid (= 240,2 mg) etwa 8 ccm einer 0,14-fach normalen Natronlauge anzuwenden (von verdünnterer Natronlauge nimmt man zweckmäßig einen größeren Überschuß) und durch kräftiges Schütteln und Zerdrücken der Dihydrazidklümpchen den Lösungsprozeß möglichst zu beschleunigen. Dann wird (namentlich wenn ein größerer Natronüberschuß zugegen ist) tropfenweise verdünnte Mineralsäure zugesetzt, bis Dibenzhydrazid in Form eines weißen, dicken, gequollenen Niederschlags auszufallen beginnt; meist genügt nun der Zusatz einer minimalen Menge Alkali und ganz kurzes Schütteln, um wieder eine fast klare Lösung herzustellen. (Dibenzhydrazid löst sich in dieser frisch ausgefällten Form viel schneller in Alkali, als umkristallisiertes und getrocknetes Dihydrazid).

Versetzt man eine solche möglichst alkaliarme Dibenzhydrazidlösung mit einer geringen Menge Hypobromit-[2]), Jod-

[1]) A. a. O.

[2]) Die Hypobromitlösung muß möglichst frei von überschüssigem Alkali sein, d. h. möglichst genau aus 2 Mol. Kalium- oder Natriumhydroxyd und 2 Atomen Brom bereitet sein.

jodkaliumlösung oder angesäuerter Chlorkalklösung, so verläuft die Reaktion im ersten Moment genau so, wie sie auf S. 281 beschrieben wurde: die Farbe des Oxydationsmittels verschwindet momentan und die Lösung entwickelt Stickstoff. Setzt man etwas mehr Oxydationsmittel hinzu, so erreicht man sehr bald einen Punkt, wo die Dibenzhydrazidlösung nicht mehr klar bleibt, sondern einen weißen Niederschlag abscheidet (Dibenzhydrazid) infolge davon, daß bei der Reaktion Hydroxylionen verschwinden:

$$C_6H_5.CO.NH.NH.CO.C_6H_5 + 6\,NaOH + 4\,J = 2\,C_6H_5.CO_2Na + 4\,JNa + 4\,H_2O + N_2;$$

an der Eingußstelle beobachtet man hierbei eine schnell verschwindende Hellrosafärbung. Setzt man noch mehr Oxydationsmittel hinzu, so nimmt die Menge des Niederschlags zu und seine Farbe verwandelt sich in ein zartes Pfirsichblütenrot. Dieser Niederschlag besteht im wesentlichen aus Dibenzhydrazid, Azodibenzoyl (vielleicht auch etwas Benzoësäure?). Durch Ausäthern kann man das Azodibenzoyl sehr leicht vom Dibenzhydrazid trennen[1]); da letzteres meist eine scharfe Trennung der wäßrigen und ätherischen Schicht verhindert, so setzt man einige Tropfen verdünnter Alkalilauge zu; Dibenzhydrazid und eventuell auch Benzoësäure geht dann in Lösung und die Flüssigkeitsschichten lassen sich scharf trennen. Die wäßrige Schicht kann meist noch mehrere Male in derselben Weise mit kleinen Mengen Alkali und Hypobromit, Jodjodkalium oder angesäuerter Chlorkalklösung behandelt werden, bis schließlich alles Dihydrazid in Benzoësäure und Azodibenzoyl verwandelt ist. Die vereinigten roten ätherischen Azodibenzoyllösungen werden mit Natriumthiosulfatlösung geschüttelt, mit Chlorcalcium gut getrocknet und dann in flachen Schalen in Vakuumexsikkatoren über konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur eingedunstet. Besonders häufig und eingehend wurde die Darstellung mit Jodjodkalium ausprobiert (Konzentration der Jodjodkaliumlösung: ca. 0,28 g-Atome freies Jod im Liter); das hierbei gewonnene Azodiben-

[1]) Zur Erzielung einer guten Ausbeute empfiehlt es sich, die Dihydrazidlösung mit Äther zu überschichten, schon ehe man das Oxydationsmittel zuzusetzen beginnt.

zoyl erwies sich frei von Dibenhydrazid, denn es löste sich bei Zimmertemperatur rückstandslos in trockenem Äther auf; ferner erwies es sich frei von Jod.

Verhalten des Azodibenzoyls und Ausbeute s. S. 295.

Stickstoffbestimmung nach Dumas:

0,1423 g Substanz gaben 13,4 ccm N bei 16,8° und 769,7 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2N_2$:	Gefunden:
N 11,8	11,1 %.

Molekulargewichtsbestimmung in erstarrendem Benzol: 20,57 g Benzol; 0,1606 g Substanz: 0,1713° Depression; 0,3300 g Substanz: 0,3455° Depression.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2N_2$:	Gefunden:	
238,2	228	232.

Bei den Versuchen mit Jodjodkalium wurde aus 1,00 g Dibenzhydrazid meist 0,30—0,35 g Azodibenzoyl gewonnen, bei einem Versuche sogar 0,41 g. Im allgemeinen scheinen die in größerem Maßstab ausgeführten Versuche (20—40 Millimolen Dihydrazid = 4,8—9,6 g) etwas bessere Ausbeuten zu geben als kleinere Versuche. Die bei der Reaktion verbrauchten Mengen Jod und Natronlauge sind beträchtlich kleiner, als man nach der Azodibenzoylausbeute erwarten sollte; es scheint demnach, daß ein Teil des Azodibenzoyls irgend einer bisher noch nicht aufgefundenen Zersetzung oder Nebenreaktion anheim fällt.

Bei der Beschreibung der Darstellung des Azodibenzoyls wurden als Oxydationsmittel nur Jodjodkalium, möglichst alkaliarme Hypobromitlösung und angesäuerte Chlorkalklösung angeführt. Da bei der Oxydation mit Ferricyankalium kein Azodibenzoyl zu entstehen schien, glaubte ich anfangs, daß bei der Bildung des Azodibenzoyls freies Halogen eine wesentliche Rolle spiele. Diese Ansicht ist falsch, denn man kann unter bestimmten Umständen auch mit Ferricyankalium Dibenzhydrazid zu Azodibenzoyl oxydieren. Am besten verfährt man in folgender Weise: Man überschichtet eine möglichst alkaliarme Dibenzhydrazidlösung (1 Millimol in etwa 10 ccm Lösung) mit Äther und setzt so viel Ferricyankaliumlösung (220 g Salz im Liter) zu, bis eben Dibenzhydrazid auszufallen beginnt; wenn man letzteres durch vorsichtigen Alkalizusatz und kräftiges Schütteln in Lösung gebracht hat, zeigt die

ätherische Lösung keine oder nur eine sehr schwache Rosafärbung; daher setzt man nun, ohne vorher den Äther abzuheben und durch frischen Äther zu ersetzen, wiederum Ferricyankaliumlösung zu bis zur beginnenden Dibenzhydrazidabscheidung und dann Natronlauge, bis eben wieder eine klare Lösung entstanden ist. Meist ist der Äther jetzt deutlich rosa gefärbt; in zweifelhaften Fällen oxydiert man noch ein drittes Mal in derselben Weise und ohne den Äther zu erneuern. Das in der rosa gefärbten ätherischen Schicht enthaltene Azodibenzoyl wurde durch die Reaktion mit wäßriger Jodwasserstoffsäure nachgewiesen. Hierdurch wird bewiesen, daß Dibenzhydrazid auch durch Ferricyankalium zu Azodibenzoyl oxydiert werden kann. Daß Halogene hier keine wesentliche Rolle spielen können, ist wohl ohne weiteres klar und wird zum Überfluß auch noch dadurch bewiesen, daß die Geschwindigkeit der Azodibenzoylbildung und die Ausbeute an Azodibenzoyl anscheinend ganz dieselbe ist, unabhängig davon, ob man in möglichst chlorfreier Lösung arbeitet oder in einer Lösung, der von vornherein absichtlich reichliche Mengen Kochsalz zugesetzt sind.

Zum Schluß muß hervorgehoben werden, daß bei Verwendung von Ferricyankalium die Versuchsergebnisse namentlich hinsichtlich der Azodibenzoylausbeute oft auffällig schwanken. Für präparative Zwecke eignet sich die Darstellung von Azodibenzoyl mittels Ferricyankalium meines Erachtens nicht.

Schließlich wurde noch versucht, Dibenzhydrazid mit Permanganat zu Azodibenzoyl zu oxydieren. Die Gleichung

$$3C_6H_5.CO.NH.NH.CO.C_6H_5 + 3KOH + 4KMnO_4 = 3N_2 + 6C_6H_5.CO_2K + 4MnO_2 + 4H_2O + KOH$$

zeigt, daß bei Anwendung neutraler Permanganatlösung die Lösung bis zum Schluß alkalisch bleibt; unter diesen Umständen kann Azodibenzoyl nicht entstehen ohne sich sofort weiter zu zersetzen. Daher wurde mit Schwefelsäure angesäuerte Permanganatlösung verwendet (auf 1 Molekül Permanganat 2 Moleküle Schwefelsäure); oxydiert man mit derselben Dibenzhydrazid ähnlich, wie es beim Ferricyankalium beschrieben wurde, so erhält man Azodibenzoyl, wenn auch nur in schlechter Ausbeute. Die angesäuerte Permanganatlösung war nicht

völlig chlorfrei; ob indessen dieser geringe Halogengehalt bei der vorliegenden Reaktion eine wesentliche Rolle gespielt hat, mag dahingestellt bleiben.

Eigenschaften und Verhalten des Azodibenzoyls.

Die Angaben von Stollé und Benrath[1]) über das Azodibenzoyl konnten im wesentlichen bestätigt werden. Azodibenzoyl beginnt von etwa 110° an sich zusammenzuziehen und schmilzt bei 118°—120° unter Gasentwicklung; bei sehr schnellem Erhitzen über freier Flamme entflammt es ohne Knall. In Äther, Alkohol und Benzol löst sich Azodibenzoyl schon bei Zimmertemperatur leicht mit hellblutroter Farbe auf. Beim Kochen von 0,7 g Azodibenzoyl mit 25,0 ccm Wasser (1 Stunde) wurden 45,9% der gesamten im Azodibenzoyl enthaltenen Stickstoffmenge entwickelt (nach dem Gasverdrängungsverfahren in der Bleierschen Gasbürette gemessen). Der Inhalt des Kochkölbchens roch schwach aber unverkennbar nach Benzaldehyd (oder Benzonitril?), doch konnte mit Hydrazinsulfat keine zur Schmelzpunktsbestimmung oder zu sonst einer Identifizierung ausreichende Benzalazinmenge isoliert werden. Aus den festen Reaktionsprodukten wurde eine gelbe schmierige Masse und 0,28 g Tribenzoylhydrazin isoliert (weißes glitzerndes Kristallmehl vom Schmelzp. 200°—202°; der Schmelzpunkt wurde durch einmaliges Umkristallisieren der Substanz aus siedendem Alkohol nicht geändert).

Bei einem anderen Versuche wurde auf 1,9691 g Azodibenzoyl ein kräftiger Wasserdampfstrom geblasen; unter lebhafter Stickstoffentwicklung schmolz das Azodibenzoyl zu einem roten Öl zusammen, welches nach sehr kurzer Zeit hellbräunlichgelb wurde. Das übergehende wäßrige Destillat, welches deutlich nach Benzaldehyd (oder Benzonitril?) roch, gab mit Hydrazinsulfat keine mit Sicherheit nachweisbare Menge Benzalazin. Unter den Zersetzungsprodukten des Azodibenzoyls konnten hier außer einer braungelben, in Natronlauge anscheinend unlöslichen Masse Benzoësäure, Dibenzhydrazid und Tribenzoylhydrazin nachgewiesen werden. Auch bei diesem Versuch betrug, ebenso wie bei dem ersten, die

[1]) Ber. 33, 1770 (1900); dies. Journ. [2] 70, 272 (1904).

Menge des isolierten Tribenzoylhydrazins (welches hier nachweislich noch etwas Dibenzhydrazid enthielt) nur etwa halb so viel, wie man nach der Stollé-Benrathschen Reaktionsgleichung hätte erwarten sollen. Der Schmelzpunkt des einmal aus Alkohol umkristallisierten Tribenzoylhydrazins, welches vielleicht noch etwas Dibenzhydrazid enthielt, lag je nach der Geschwindigkeit der Erwärmung zwischen 198° und 210°. Näheres über Tribenzoylhydrazin s. S. 300.

Der benzaldehydähnliche Geruch, der bei diesen beiden Versuchen bemerkt wurde, legte die Vermutung nahe, daß die Stollé-Benrathsche Reaktionsgleichung:

$$2C_6H_5.CO.N{:}N.CO.C_6H_5 + H_2O = N_2 + C_6H_5.COOH + (C_6H_5CO)_2N.NH.CO.C_6H_5$$

vielleicht aufzulösen sei in die beiden folgenden:

I. $C_6H_5.CO.N{:}N.CO.C_6H_5 + H_2O = C_6H_5.CHO + C_6H_5.COOH + N_2$

II. $C_6H_5.CO.N{:}N.CO.C_6H_5 + C_6H_5.CHO = (C_6H_5CO)_2N.NH.CO.C_6H_5$.

Daher wurden 0,49 g Azodibenzoyl (1 Mol.) mit 1,51 g Benzaldehyd (fast 7 Mol.) erst etwa $^1/_4$ Stunde auf 125° dann noch $^1/_4$ Stunde auf 125°—135° erwärmt. Unter geringer Gasentwicklung verschwand die rote Farbe der Lösung allmählich, während gleichzeitig ein weißer Niederschlag (Dibenzhydrazid: 0,11 g) sich ausschied. Tribenzoylhydrazin konnte nicht aufgefunden werden. Die oben angegebene Formulierung der Entstehung des Tribenzoylhydrazins ist also wahrscheinlich nicht richtig.

Die außerordentlich schnell und glatt verlaufende Einwirkung von alkoholischem Kali oder Natron oder Natriumäthylat auf Azodibenzoyl bei Zimmertemperatur eignet sich gut zur Charakterisierung und Identifizierung des Azodibenzoyls. Die rote Farbe der alkoholischen Lösung schlägt unter Stickstoffentwicklung momentan in Zitronengelb um (Farbe der Alkalisalze des Dibenzhydrazids); meist kristallisiert nach kurzer Zeit das Alkalisalz des Dibenzhydrazids in Form eines sehr hellgelben, manchmal fast weißen Niederschlags aus; nach dem Verdünnen mit Wasser ist Benzoësäureestergeruch deutlich wahrzunehmen:

$$2C_6H_5.CO.N{:}N.CO.C_6H_5 + 2C_2H_5OH = N_2 + C_6H_5.CO.NH.NH.CO.C_6H_5 + 2C_6H_5.CO_2C_2H_5.$$

Ebenso schnell und vollkommen wird Azodibenzoyl in absolut alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur durch sehr geringe Mengen (wenige Blasen) trockenen Chlorwasserstoffgases zersetzt. Die Lösung entfärbt sich in wenigen Sekunden unter deutlicher Gasentwicklung. Beim Verdünnen mit viel Wasser tritt Benzoësäureestergeruch deutlich hervor; die milchige Trübung der wäßrigen Lösung verschwindet auf Natronzusatz, kann also Dibenzhydrazid sein; die Reaktion wäre dann ebenso zu formulieren wie oben. Chlorwasserstoff, Natriumäthylat und die Alkalien scheinen hier also nur die Rolle von Katalysatoren zu spielen. In trockener ätherischer Lösung verläuft die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Azodibenzoyl offenbar ähnlich wie in alkoholischer, jedoch mit sehr viel geringerer Geschwindigkeit; benzolische Lösungen sind noch viel widerstandsfähiger gegen gasförmigen Chlorwasserstoff; innerhalb 1—2 Stunden ist kaum eine bemerkbare Abschwächung der schön blutroten Farbe zu erkennen.

Wäßrige Jodwasserstoffsäure (57 % HJ enthaltend) reduziert Azodibenzoyl auch in ätherischer Lösung schon bei Zimmertemperatur momentan zu Dibenzhydrazid (Näheres s. unten.) Die schon von Stollé und Benrath konstatierte Reduktion konzentrierter Schwefelsäure durch Azodibenzoyl zu Schwefeldioxyd haben auch wir beobachtet (SO_2 und Benzoësäure qualitativ nachgewiesen). Bisher ist keine Reaktion aufgefunden worden, bei der aus dem Azodibenzoyl nur eine Benzoylgruppe abgespalten wird, etwa ähnlich wie in dem ganz analog gebauten Benzoylsuperoxyd:

$$C_6H_5.CO.O.O.CO.C_6H_5 + NaOC_2H_5 = C_6H_5.CO_2C_2H_5 + C_6H_5.CO.O.O.Na.$$ [1])

Folgende Reagensglasversuche können vielleicht gelegentlich bei der Identifizierung von Dibenzhydrazid und Azodibenzoyl von Nutzen sein, da sie mit sehr geringen Substanzmengen ausgeführt werden können. Dibenzhydrazid wird mit etwas Wasser übergossen und mit wenigen Tropfen verdünnter Natronlauge bei Zimmertemperatur unter lebhaftem Schütteln in Lösung gebracht; dann wird passend verdünnte Schwefelsäure tropfenweise zugesetzt, bis eben ein flockiger Niederschlag von Dibenzhydrazid sich auszuscheiden beginnt

[1]) v. Baeyer, Ber. 33, 1569 (1900).

und auch beim Umschütteln nicht wieder verschwindet. Gibt man zu dieser (auf Lackmus alkalisch reagierenden) Lösung einen Tropfen verdünnter Permanganatlösung, so schlägt die rotviolette Farbe in wenigen Sekunden in Dunkelgrün um. Wenn man nicht zu geringe Mengen Dihydrazid anwendet und die Lösung möglichst konzentriert gemacht hat, kann man Gasentwicklung beobachten. Die grüne Manganatfärbung verschwindet meist in wenigen Minuten, indem sich gleichzeitig Braunstein abscheidet. Es muß ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß sich die Permanganatfarbe 5 Minuten und länger bei Zimmertemperatur unverändert erhält, wenn man zu der Dihydrazidlösung vor dem Permanganatzusatz so viel Schwefelsäure hinzugesetzt hat, daß die Lösung auf Lackmus eben erkennbar sauer reagiert. Gibt man zu einer solchen mit Permanganat und etwas zu viel Schwefelsäure versetzten Dibenzhydrazidsuspension einen Tropfen Natronlauge, so daß die Lösung wieder alkalisch wird, so schlägt die Farbe sofort von Rot in Grün um.

Die Reduktion des Permanganats zu Manganat erfolgt, sofern die Lösung überhaupt alkalisch reagiert, mit einer in den meisten Fällen wohl unmeßbar großen Geschwindigkeit; dagegen kann man durch einen sehr einfachen Parallelversuch zeigen, daß die Geschwindigkeit der Reduktion des Manganats zu Braunstein mit steigendem Alkaligehalt sehr deutlich abnimmt. Diese Erscheinung steht mit der bekannten Tatsache im Zusammenhang, daß Kaliummanganat in nahezu neutraler Lösung sich schnell in Braunstein und Permanganat umsetzt, in hinreichend alkalischer Lösung aber unverändert hält. Bei Ausführung des Parallelversuchs hat sich die Einhaltung folgender Konzentrationen als zweckmäßig erwiesen: man bereitet zwei Lösungen von Dibenzhydrazid in wäßriger Natronlauge verschiedener Konzentration; die eine Lösung ist möglichst [alkaliarm] (Säurezusatz bis zum Beginn reichlicher Dibenzhydrazidabscheidung), die andere Lösung ist etwa 0,4-fach normal an Ätznatron. Beide Lösungen enthalten pro Kubikzentimeter etwa 0,06 Millimol Dibenzhydrazid. Setzt man zu gleichen Mengen beider Lösungen gleichzeitig gleichviel Permanganatlösung hinzu und zwar so wenig, daß die Dihydrazidkonzentration während des Versuchs nur unwesentlich ab-

nimmt, so erfolgt bei Zimmertemperatur die Reduktion des Manganats zu Braunstein unter sonst gleichen Verhältnissen in der alkaliärmeren Lösung in etwa 8—10 mal kürzerer Zeit als in der alkalireicheren Lösung.

Mit wie kleinen Mengen Dibenzhydrazid die Azodibenzoylbildung gelingt, zeigt folgender Versuch: 0,05 g Dibenzhydrazid wurden mit etwa 2 ccm Wasser und 3 Tropfen etwa 2,8-fach normaler Natronlauge in Lösung gebracht, dann wurde Normal-Schwefelsäure tropfenweise hinzugegeben bis zur beginnenden Dibenzhydrazidfällung und nun durch einige Tropfen ganz verdünnter Natronlauge eben wieder klare Lösung hergestellt. Die mit dem gleichen Volumen Äther überschichtete Lösung wurde in der bereits beschriebenen Weise vorsichtig mit Jodjodkaliumlösung oxydiert; die ätherische Azodibenzoyllösung wurde abgehoben und die wäßrige Dihydrazidlösung noch 3 oder 4 mal in derselben Weise mit Äther, Jodjodkalium und verdünnter Natronlauge behandelt. Die orangerote Azodibenzoylfärbung der vereinigten ätherischen Lösungen war bei Tageslicht deutlich erkennbar. Dann wurde 57-prozent. wäßrige Jodwasserstoffsäure durch Zusatz von möglichst wenig Schwefeldioxydlösung eben entfärbt und diese so von freiem Jod befreite Jodwasserstoffsäure zu der ätherischen Azodibenzoyllösung gegossen. Sofort begann die ätherische Lösung massenhaft einen äußerst feinen, flockigen Niederschlag abzuscheiden, der schließlich die ganze ätherische Schicht breiartig erfüllte (unter dem Mikroskop Gewirr feiner, weißer Nadeln); gleichzeitig schlug die Farbe der ätherischen Schicht von Orangerot in Rotbraun um (Jodausscheidung); späterhin ging auch Jod in die wäßrige Schicht über. Der Dibenzhydrazid-Niederschlag sank in der ätherischen Schicht allmählich zusammen und sammelte sich oberhalb der Wasseroberfläche an; die wäßrige Schicht blieb bei diesen Versuchen immer klar. Der Niederschlag wurde abgesaugt, erst mit Äther, dann mit wäßriger Schwefeldioxydlösung gewaschen. Ein Teil des Niederschlags wurde zur Schmelzpunktsbestimmung verwendet (218°—222°)[1]), ein anderer Teil zu der oben be-

[1]) Was hier den Schmelzpunkt heruntergedrückt haben mag, kann ich nicht sicher angeben; bei einem anderen etwas größeren Versuche wurde der richtige Schmelzpunkt 236° — 238° beobachtet.

schriebenen Permanganatprobe; der Rest wurde genau wie vorher wieder mit Jodjodkalium zu Azodibenzoyl oxydiert und die so gewonnene ätherische Azodibenzoyllösung wieder mit Jodwasserstoff behandelt; die Dibenzhydrazidabscheidung erfolgte wieder genau so, wie oben angegeben.

Die bei derartigen Versuchen gewonnenen ätherischen Azodibenzoyllösungen sind meist zu verdünnt, als daß man das in ihnen enthaltene Azodibenzoyl durch die oben erwähnte Zersetzung durch Natriumäthylat oder alkoholisches Kali sicher nachweisen könnte; denn man muß gewöhnlich zur ätherischen Lösung etwas Alkohol geben, damit der Äther nicht das Kali oder Natriumäthylat fällt, vor allem aber kann man die Gasentwicklung (N_2) und namentlich den Farbenumschlag besonders bei künstlicher Beleuchtung kaum erkennen. Dagegen eignet sich jene Zersetzung mit alkoholischem Kali oder Natriumäthylat gut zur Charakterisierung des Azodibenzoyls, wenn dieses im isolierten, kristallisierten Zustande oder in hinreichend konzentrierter alkoholischer Lösung vorliegt.

Vielleicht wird man gelegentlich zur Identifizierung des Azodibenzoyls in ätherischer Lösung die oben beschriebene Umsetzung mit Chlorwasserstoff und Alkohol verwenden können. Die beste Identifizierungsreaktion scheint mir jedoch die mit Jodwasserstoff zu sein.

Tribenzoylhydrazin,

$(C_6H_5.CO)_2 : N.NH.CO.C_6H_5$ oder $C_6H_5.C : N.NH.CO.C_6H_5$
$C_6H_5.CO.O$

Darstellung und Schmelzpunkt s. S. 295—296; infolge Substanzmangel habe ich diese Substanz bisher noch nicht analysieren können.

Tribenzoylhydrazin unterscheidet sich, wie bereits Stollé und Benrath hervorheben, vom Dibenzhydrazid sehr charakteristisch durch seine Kristallform; aus heiß gesättigter alkoholischer Lösung fällt es in Form büschelig zusammengewachsener, gerade abgeschnittener, glitzernder Prismen aus, die mit dem Dibenzhydrazidschwamm gar nicht verwechselt werden können. Tribenzoylhydrazin spaltet außerordentlich leicht eine Benzoylgruppe ab: 0,32 g Tribenzoylhydrazin (1 Mol.) wurde bei Zimmertemperatur mit 212 ccm 0,14fach normaler Natron-

lauge (31,9 Mol.) verrieben, wobei nur ein sehr kleiner Teil ungelöst blieb; die vom Ungelösten abfiltrierte, farblose Lösung schied beim Ansäuern eine weiße milchige Trübung ab, die sich sehr schnell zu einem weißen, flockigen Niederschlag zusammenballte. Dieser Niederschlag bestand nicht aus Tribenzoylhydrazin, sondern aus Dibenzhydrazid (identifiziert durch die Löslichkeit in kalter, verdünnter Natronlauge und siedendem Alkohol, durch seine Kristallform, Schmelzpunkt, Verhalten gegen $KMnO_4$ und Überführung in Azodibenzoyl). Dieser Befund gibt auch die Erklärung für die Tatsache, daß Tribenzoylhydrazin in wäßrig alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur von Permanganat, Jodjodkalium und Ferricyankalium momentan oxydiert wird (Gasentwicklung, Farbenumschlag) genau wie Dibenzhydrazid.

Phenylazobenzoyl, $C_6H_5.N{:}N.CO.C_6H_5$.

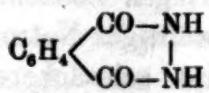
Ganz ähnlich wie Dibenzhydrazid durch Jod zu Azodibenzoyl oxydiert wird, wird Benzoylphenylhydrazin, $C_6H_5.NH.NH.CO.C_6H_5$, durch Jod in Phenylazobenzoyl verwandelt. Bisher wurde diese Oxydation nach E. Fischer in Chloroformlösung mit Quecksilberoxyd ausgeführt.[1]) Der Versuch, die Oxydation genau wie beim Dibenzhydrazid in wäßriger, möglichst alkaliarmer Lösung mit Jodjodkalium auszuführen, scheiterte an der zu geringen Löslichkeit des Benzoylphenylhydrazins in verdünnter wäßriger Natronlauge. Benzoylphenylhydrazin ist offenbar eine schwächere Säure als das schon ziemlich schwach sauere Dibenzhydrazid. Daher wurde schließlich folgende Versuchsanordnung gewählt: 10 Milligrammmoleküle Benzoylphenylhydrazin (2,12 g) wurden mit Äther übergossen und hierzu unter häufigem Umschütteln im Laufe einer halben Stunde 22 Milligrammatome Jod (2,79 g), 11 ccm 2,78-fach normaler Natronlauge (= 30,6 Milligrammmoleküle NaOH) und 50 ccm Wasser gegeben. Die rote ätherische Schicht wurde erst nach Ablauf einer halben Stunde von der wäßrigen Schicht getrennt (trennt man früher, dann kann die ätherische Schicht noch unverändertes Benzoylphenylhydrazin enthalten, welches in Äther bei Zimmertemperatur merklich

[1]) Ann. Chem. 190, 126 (1878).

löslich ist; s. u.). Die ätherische Lösung wurde erst mit Natriumthiosulfatlösung, dann mit Wasser geschüttelt und schließlich mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers blieb ein dunkelrotes Öl zurück, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte und welches auch keine Kristalle etwa unveränderten Benzoylphenylhydrazins enthielt; Ausbeute 1,50—1,55 g d. i. 71—73% der Theorie. Als Phenylazobenzoyl wurde dieses Öl charakterisiert durch sein Verhalten beim schnellen Erhitzen, beim Kochen mit Wasser und mit konzentrierter Salzsäure und durch die Reduzierbarkeit zu Benzoylphenylhydrazin.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß 100 ccm Äther von Zimmertemperatur etwa 0,26 g Benzoylphenylhydrazin zu lösen vermögen. In reinem, d. h. alkohol- und wasserfreiem Äther löst sich Benzoylphenylhydrazin farblos auf, in dem im hiesigen Institute feilgebotenen, sog. „gewöhnlichen" Äther hingegen mit prachtvoll blauvioletter Fluoreszenz. Über den Grund dieser Erscheinung kann ich noch nichts angeben, doch sei erwähnt, daß man dieselbe Fluoreszenz vielleicht sogar noch schöner erhält, wenn man zu diesem Versuche reinen Äther mit 1 Volumenprozent Acetaldehyd versetzt.

Das Verhalten des Phtalhydrazids,



gegen Oxydationsmittel in alkalischer Lösung habe ich bereits zu untersuchen begonnen. Einzelne Angaben hierüber sind bereits in der Dissertation des Herrn Dr. Klaiber enthalten. Über diese Versuche soll aber erst berichtet werden, wenn ein besserer Einblick in die Erscheinungen gewonnen worden ist. Auch bitte ich, mir die Untersuchung der Einwirkung von Sulfomonopersäure auf Dihydrazide noch einige Zeit zu überlassen.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

45. Kristallographische Eigenschaften des Dibenzhydrazids und Benzamids;

von

E. Mohr.

Bei Gelegenheit der soeben besprochenen Versuchsreihe wurden einige Beobachtungen über die Kristallform des Dibenzhydrazids gemacht, die mit dem ursprünglichen Ziel der Untersuchung nichts zu tun haben, aber der Vollständigkeit halber hier mitgeteilt werden mögen.

Aus heißgesättigter alkoholischer Lösung scheidet sich Dibenzhydrazid meist in Form eines sehr charakteristischen Schwammes feinster, weißer Nädelchen ab.[1]) Diese Nadeln sind so dünn, daß sie oft erst bei 200—400facher Vergrößerung Dickenausdehnung erkennen lassen; sie löschen das polarisierte Licht parallel ihren Kanten aus (gütige Mitteilung von Herrn Prof. Salomon, Heidelberg). Als ich einmal für die mikroskopische Betrachtung eine heiße alkoholische Dibenzhydrazidlösung auf einem Uhrglas erkalten ließ, kristallisierten außer den feinen Nadeln sehr viele durchsichtige Prismen von dem weiter unten abgebildeten Typus aus. Diesen Versuch habe ich oft und zwar mit Dibenzhydrazidproben verschiedener Herkunft wiederholt, leider mit sehr wechselndem Erfolg; manchmal entstanden nur wenige Prismen, manchmal aus nicht auffindbaren Gründen sehr viele. Die Ursache dieses wechselnden Erfolgs kann ich nicht angeben. Späterhin haben wir dieses prismatische Dibenzhydrazid noch bei anderen Gelegenheiten aufgefunden: als in der kalten Jahreszeit an einem kühlen Orte eine kaltgesättigte alkoholische Dibenzhydrazidlösung eindunstete, blieb ein glitzerndes Kristallmehl zurück, welches aus jenen durchsichtigen Prismen bestand (Schmelzp. 237°—238°). Als an einem kühlen Orte eine Sus-

[1]) Curtius und Schrader, dies. Journ. [2] 50, 299 (1894). Bamberger, Ber. 33, 3199 (1900).

pension des feinfaserigen Dihydrazids in kaltgesättigter alkoholischer Dihydrazidlösung mehrere Wochen unberührt stand, wuchsen einige eingeimpfte kleine Prismen recht beträchtlich an; in ihrer näheren Umgebung waren die feinen Nadeln verschwunden. Auch beim Ausfällen des Dibenzhydrazids aus kalter wäßrig-alkalischer Lösung mittels Kohlendioxyd entstehen manchmal jene Prismen häufig untermischt mit feinen Nadeln. Stollé und Benrath haben dieses prismatische Dihydrazid schon früher bei demselben Prozeß aufgefunden. Eine mir von Herrn Prof. Stollé gütigst übergebene Probe zeigte genau denselben Habitus wie das aus Alkohol auskristallisierte Präparat.

Die sicherste Methode zur Darstellung des monoklinen Dibenzhydrazids (frei von feinfaserigem) ist folgende: man füllt Reagensgläser zu etwa einem Drittel an mit möglichst alkaliarmer, wäßriger Dibenzhydrazidnatriumlösung (in 10 ccm etwa 1 Millimol Dibenzhydrazid enthaltend) und verschließt die Reagensgläser mit Watte. Die Kohlensäure der Zimmerluft scheidet etwa im Laufe einer Woche so viel Dihydrazid aus, daß die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer Kruste glitzernder, farbloser, fest zusammengewachsener monokliner Prismen bedeckt ist. Durch Umschütteln bringt man die Kruste zum Untersinken; nun bildet sich eine neue Kruste und so fort, bis die Gesamtmenge des Dihydrazids ausgeschieden ist.

Die folgenden Messungen des prismatischen Dibenzhydrazids verdanke ich Herrn Prof. V. Goldschmidt, Heidelberg, dem ich auch an dieser Stelle nochmals meinen besten Dank ausspreche.

Kristallsystem: monoklin.

Elemente: $p_0 = 0{,}6610$; $q_0 = 0{,}8936$; $\mu = 74° 23'$

Achsenverhältnis: $a : b : c = 1{,}404 : 1 : 0{,}928$; $\beta = 105° 37'$

Beobachtete Formen: $a = \infty 0$ (100)

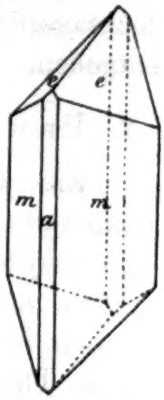
$m = \infty$ (110)

$e = 01$ (011).

Positionswinkel.

Buchst.	Symb.	φ	ϱ
a	$\infty 0$	90° 00′	90° 00′
m	∞	35° 38′	90° 00′
e	01	16° 46′	44° 06′

Das Mittel der gemessenen Winkel stimmt mit den berechneten Winkeln überein, da die ausgebildeten Flächen eben zur Element-Bestimmung ausreichten. Die Kriställchen zeigten alle die gleichen Formen und die in der Figur dargestellte Ausbildung.



Die folgenden kristallographischen Mitteilungen sind Notizen entnommen, die Herr Prof. Salomon in Heidelberg mir freundlichst zur Verfügung stellte.

Die Prismen zeigen gute Spaltbarkeit nach dem Prisma *m* und eine Auslöschung, welche deutlich erkennbar schief ist gegen die bei der gewählten Aufstellung vertikale Kante; die Prismen sind ferner deutlich in dieser Richtung (vertikale Kante) gestreckt, und nicht in der Richtung der Orthodiagonale. Nun zeigen die feinen Nadeln des Dibenzhydrazids, wie sich mit recht großer Sicherheit feststellen ließ, sämtlich Auslöschung parallel zu ihrer Längsrichtung. Daher scheinen diese Nadeln und die oben beschriebenen monoklinen Prismen verschiedenen Kristallmodifikationen anzugehören. Daß beide derselben Kristallmodifikation angehören, wäre nur dann möglich, wenn eine der beiden folgenden Voraussetzungen zuträfe. Entweder müßten die feinen Nadeln orthodiagonal gestreckte Kristalle darstellen; dies ist aber wenig wahrscheinlich, weil diese Nadeln gelegentlich gleichzeitig mit den nicht in orthodiagonaler Richtung gestreckten monoklinen Prismen in einer und derselben Lösung entstehen. Die andere, ebenso unwahrscheinliche Annahme wäre die, daß die Nadeln senkrecht zur Orthodiagonale gestreckt sein und immer auf einer der Flächen der orthodiagonalen Zone liegen sollten.

Es wurde nun nach anderen Kriterien gesucht zur sicheren Entscheidung der Frage, ob hier Dimorphismus vorliegt oder nicht.

1. Schmelzpunktsbestimmungen.

Fein pulverisiertes monoklines Dibenzhydrazid schmilzt bei der üblichen vergleichenden Schmelzpunktsbestimmungsmethode bei genau derselben Temperatur wie feinfaseriges Dihydrazid (237°—239°; beide Substanzproben neben einander

in einem und demselben Bade gleichzeitig erwärmt). Eine Umwandlung der einen Form in die andere vor dem Schmelzen war nicht zu beobachten, kann aber natürlich bei dieser Versuchsanordnung der Beobachtung unter Umständen leicht entgehen.

2. Umwandlungsversuche in alkoholischer Lösung.

Eine alkoholische Dibenzhydrazidlösung wurde bei Zimmertemperatur langsam eingedunstet; durch Einsaat monokliner Dibenzhydrazidprismen wurde erreicht, daß außer den feinen Nadeln auch Prismen auskristallisierten. Diese Suspensionen wurden in Rohre gefüllt, letztere zugeschmolzen und dann in einem Thermostaten von 25,0° an einer langsam rotierenden Achse befestigt (der Rohrinhalt wurde hierbei in 24 Stunden etwa 100000—110000 mal umgeschüttelt). Schon nach etwa 15—18 Stunden zeigten die dicken, monoklinen Prismen eine deutlich erkennbare Veränderung: sie hatten ihre scharfen Ecken und Kanten und ihre Durchsichtigkeit eingebüßt und nahmen eine asbestähnliche, faserige Struktur an. Mehrere dieser ehemaligen Prismen schienen eingebettet zu sein in einen mit ihnen zusammenhängenden Filz feiner Nadeln, andere schienen an einem Ende auszufasern ähnlich wie morsches Holz. Die langen, dünnen Nadeln der anderen Dibenzhydrazidmodifikation änderten sich nur insofern, als sie durch das häufige Umschütteln in kürzere Bruchstückchen zu zerfallen schienen. Nach insgesamt 3 Tagen war kein einziger jener Überreste der monoklinen Prismen mehr aufzufinden; in der alkoholischen Lösung waren nur noch feine, kleine, glänzende Nädelchen suspendiert. Ausdrücklich sei hinzugefügt, daß mehrere gleich angestellte Versuche dasselbe Ergebnis lieferten. Leider sind die bei diesen Schüttelversuchen entstehenden Nädelchen so dünn, daß die Untersuchung im polarisierten Licht selbst bei 400facher Vergrößerung nicht zu entscheiden gestattete, ob die monoklinen Prismen nur mechanisch zerkleinert oder aber vollkommen in Lösung gegangen sind. Für die Möglichkeit einer mechanischen Zerkleinerung spricht die bereits erwähnte Spaltbarkeit der monoklinen Prismen. Daher wurde nun ein ähnlicher Versuch gemacht, bei dem die Suspension jedoch nicht geschüttelt wurde.

Am 8. Juli 1903 wurde in einem Glasgefäßchen etwas monoklin-prismatisches und sehr wenig feinfaseriges Dibenzhydrazid mit alkoholischer Mutterlauge zusammen eingeschmolzen. Das Gefäß wurde nach dem Zuschmelzen zunächst 13 Tage hindurch im Thermostaten auf 25,0° erwärmt, und stand dann bis jetzt (Juni 1904) ununterbrochen im Präparatenschrank, wo die Temperatur zwischen den Extremen + 10° und + 25° geschwankt haben mag. Die Menge des feinfaserigen Dibenzhydrazids hat vielleicht etwas abgenommen, die feinen Nadeln sind aber bisher sicher noch nicht völlig aufgezehrt; eine Veränderung der Menge und des Aussehens der monoklinen Prismen konnte nicht konstatiert werden.

Die Frage, ob die beiden beschriebenen Formen des Dibenzhydrazids wirklich dimorphe Formen sind, konnte also bisher noch nicht mit Sicherheit entschieden werden. Die Versuche sollen fortgesetzt werden.

Während ich mit diesen Versuchen beschäftigt war, kam mir zufällig einmal die Wöhler-Liebigsche Abhandlung[1]) über das Radikal der Benzoësäure in die Hände. Die dort angegebenen, jetzt leider fast in Vergessenheit geratenen Beobachtungen[2]) über die beiden Kristallformen des Benzamids und deren Umwandlung interessierten mich einerseits wegen der auffälligen Ähnlichkeit mit den analogen Erscheinungen beim Dibenzhydrazid, andererseits wegen der großen Ähnlichkeit der Konstitutionsformeln von Benzamid und Dibenzhydrazid.

Meine Hoffnung, daß die kristallographischen Konstanten der monoklinen Formen des Benzamids und des Dibenzhydrazids eine ähnliche einfache Beziehung erkennen lassen, wie die Konstitutionsformeln und die Molekulargewichte dieser Substanzen, ist leider nicht in Erfüllung gegangen; wie mir Herr Prof. V. Goldschmidt gütigst mitteilt, ist aus den vor-

[1]) Ann. Chem. 3, 270 (1832).

[2]) Die von Bogojawlensky (Zeitschr. physikal. Chem. 27, 597 [1898]) beobachtete Erscheinung, daß sich in erstarrendem Benzamid unter Umständen zwei verschiedene Arten von Kristallkernen bilden, ist vielleicht auch eine Folge des Dimorphismus des Benzamids.

liegenden Angaben[1]) keine solche Beziehung, wenigstens keine hinreichend einfache zu erkennen.

Daß die von Wöhler und Liebig beschriebenen Erscheinungen ihren Grund im Dimorphismus des Benzamids haben, folgt daraus, daß die unter gewöhnlichen Verhältnissen stabile Form des Benzamids monoklin ist[1]), während die unbeständigen „kaffeïnähnlichen" Nadeln höchst wahrscheinlich triklin sind (gütige Mitteilung von Herrn Prof. Salomon in Heidelberg). Ferner sprechen hierfür die unten besprochenen, sehr charakteristischen und leicht reproduzierbaren Umwandlungserscheinungen.

Die Versuche zur Darstellung des unbeständigen „kaffeïnähnlichen" Benzamids gelingen in dem großen Maßstabe, in welchem Wöhler und Liebig sie ausgeführt zu haben scheinen, nicht ganz leicht; in kleinstem Maßstabe jedoch (auf dem mikroskopischen Objektträger) gelingen sie so sicher (Konzentration der Lösung etwa 1,0 g Benzamid in 30 ccm Wasser), daß meines Erachtens die Umwandlung des „kaffeïnähnlichen", feinfaserigen Benzamids in die monokline Form zu den besten und bequemsten Erkennungsreaktionen des Benzamids zu rechnen ist. Dieser sehr charakteristische Vorgang eignet sich auch sehr gut zur Demonstration mittels des Projektionsapparates. Empfehlenswert sind Versuche mit folgenden Konzentrationen: 1,0 g Benzamid in 30 ccm Wasser und 1,0 g Benzamid in etwa 14—15 ccm Wasser.

Die Erscheinung läßt sich unter dem Mikroskop am besten in der Weise zeigen, daß man einen Tropfen einer klaren, heißen Lösung von 1,0 g Benzamid in 14—32 ccm Wasser vorsichtig mit einer kleinen Pipette auf einen Objektträger bringt und sofort mit einem Deckgläschen bedeckt. Zunächst scheidet sich das kaffeïnähnliche Benzamid (feine Nadelbüschel) ab, welches sich je nach den Umständen verschieden schnell in die monokline Form umwandelt (derbe, durchsichtige Tafeln, welche oft Kochsalzkristallen ähneln).

Die Umwandlung kann hierbei in zwei verschiedenen Arten erfolgen: entweder verschwinden die feinen Nadeln in der näheren Umgebung der monoklinen Tafeln und diese

[1]) Klein, Ann. Chem. **166**, 185 (1873).

wachsen gleichzeitig immer mehr und mehr (sie fressen die Nadeln par distance auf), oder die Nadeln verwandeln sich, ohne eine mit bloßem Auge deutlich erkennbare Formänderung zu erleiden, in Aggregate monokliner Tafeln, welche unter dem Mikroskope wie Kandisstangen aussehen. Diese zweite Art der Umwandlung wird vermutlich durch direkte Berührung einer Nadel mit einem monoklinen Kristall veranlaßt; die Nadel geht hierbei wahrscheinlich nicht (auch nicht vorübergehend) in Lösung. Daß die Nadeln bei der Umwandlung der ersten Art in Lösung gehen, hat seinen Grund wohl darin, daß bei gleicher Temperatur die Nadeln in Wasser leichter löslich sind, als die monoklinen Tafeln.

Es ist sehr leicht, den Versuch so anzuordnen, daß die Umwandlung sich in der zuerst beschriebenen Art abspielt; die ersten monoklinen Täfelchen zeigen sich oft schon nach wenigen Sekunden und wachsen dann auf Kosten der Nadeln meist so langsam (namentlich bei Anwendung nicht zu konzentrierter Lösungen), daß man vielleicht sogar photographische Serienaufnahmen wird machen können. Die zweite Art der Umwandlung habe ich dagegen noch nicht derart in die Gewalt bekommen, daß ich sie jederzeit unter allen Umständen sicher und gut reproduzieren kann; hingegen habe ich das Endprodukt dieser Umwandlung (die „Kandisstangen") mehrere Male, zum Teil in sehr schönen Präparaten in Händen gehabt.

Wöhler und Liebig geben an, daß „aus der kochend heiß gemachten Auflösung (von Benzamid in Wasser) sich Benzamid beim raschen Erkalten in perlmutterglänzenden, dem chlorsauren Kali sehr ähnlichen Kristallblättchen absetzt (monokline Form). Langsam erkaltend und bei einer gewissen Konzentration erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer weißen Masse, die aus sehr feinen, seideartigen, dem Kaffeïn ähnlichen Kristallnadeln besteht". Diese Beschreibung halte ich nicht für ganz richtig; denn ich glaube, daß unter allen Umständen unabhängig von Temperatur und Konzentration Benzamid sich zunächst immer in der kaffeïnähnlichen Form abscheidet; bei Verwendung sehr konzentrierter, wäßriger Lösungen muß man allerdings viel schneller abkühlen, als Liebig und Wöhler dies getan zu haben scheinen; man muß die Lösung in einzelnen Tropfen oder höchstens in ganz dünner Schicht in eine von

außen mit Kältegemisch gut gekühlte Kristallisierschale gießen oder in anderer Weise schnell abkühlen, wenn man das kaffeïnähnliche Benzamid überhaupt zu Gesicht bekommen will. Daß verdünntere Lösungen auch bei geringerer Abkühlungsgeschwindigkeit das kaffeïnähnliche Benzamid liefern, hat seinen Grund wohl darin, daß in diesen Fällen die ersten kaffeïnähnlichen Nadeln sich erst bei einer viel tieferen Temperatur ausscheiden, als bei Versuchen mit konzentrierteren Lösungen; und daß mit der Temperatur auch die Geschwindigkeit derartiger Umwandlungen stark abnimmt, ist wohl schon hinlänglich bekannt. Verwendet man als Lösungsmittel Benzol, Toluol oder Xylol, so verläuft die Umwandlung ganz ähnlich wie in wäßriger Lösung.

Die Versuche zur Auffindung der Umwandlungstemperatur haben bisher nur das ergeben, daß dieselbe wahrscheinlich nicht zwischen 0° und + 97° liegt; denn einerseits wandelt sich bei 0° das kaffeïnähnliche Benzamid in die monokline Form um, andererseits hinterließen wäßrige Benzamidlösungen beim Eindunsten im Wasserstoffstrom bei 97°—98° immer nur monoklines Benzamid.

Nun wurden allerlei Versuche angestellt zur Isolierung des kaffeïnähnlichen Benzamids, da die Schmelzpunkte des monoklinen und des kaffeïnähnlichen Benzamids unter Umständen Aufschluß über die Umwandlungstemperatur geben konnten. Zunächst wurden Versuche mit benzolischen Benzamidlösungen gemacht. Man kann zwar durch Eindunsten passend konzentrierter Lösungen (1 g Benzamid in 25—40 ccm Benzol) im Vakuumexsikkator kaffeïnähnliches Benzamid in trockener Form (frei von Lösungsmittel) gewinnen, doch waren demselben an einzelnen Stellen des Präparates bisher immer auch monokline Tafeln in wechselnden Mengen beigemengt; solche Präparate scheinen sich bei Zimmertemperatur auch in völlig trockenem Zustande sehr langsam (im Laufe von Wochen oder Monaten) in die monokline Form umzuwandeln. Das durch Auslesen isolierte kaffeïnähnliche Benzamid zeigte bei der gewöhnlichen Schmelzpunktsbestimmungsmethode den Schmelzpunkt 126°—127°; wenn man das Röhrchen mit der Substanz direkt in das auf 120° erwärmte Bad brachte, blieb die Substanz vollkommen unverändert; beim weiteren Erhitzen

schmolz sie bei 126°—127°. Da ich für die Einheitlichkeit des Materials keine Garantie übernehmen kann, kann man aus den Schmelzpunktbestimmungen keine sicheren Schlüsse ziehen (Schmelzpunkt des monoklinen Benzamids 127°—128°).

Dann wurde versucht, kaffeïnähnliches Benzamid aus dem Schmelzfluß darzustellen. Das scheint in der Tat möglich zu sein und zwar auf folgende Weise: man bringt wenig Benzamid in ein Schmelzpunktröhrchen, sodaß möglichst wenig Substanz am unteren Ende des Röhrchens angehäuft ist, und möglichst viele einzelne Partikelchen vereinzelt an der Glaswand verteilt sitzen; dann schmilzt man das Röhrchen zu und schmilzt es am Ende eines zweiten Röhrchens an. Mittels des letzteren befestigt man es am Thermometer derart, daß das zugeschmolzene, mit Benzamid beschickte Röhrchen ganz unter der Oberfläche des Schwefelsäurebades sich befindet. Dann erwärmt man das Bad etwa eine halbe Stunde lang auf 135°—140° (Schmelzpunkt des Benzamids 127°—128°) und läßt nun langsam erkalten. Die Kristallform der Hauptmenge am unteren Ende des Röhrchens konnte ich häufig nicht deutlich erkennen; ich glaube, daß sie in den meisten Fällen monoklin war. Dagegen zeigten die kleinen Substanzpartikelchen, welche weiter oben im Röhrchen vereinzelt an der Glaswand saßen, meist leicht erkennbare Kristallform; nur selten fehlten monokline Täfelchen völlig und nur ausnahmsweise waren sie allein vorhanden; meist konnte man außer ihnen Büschel langer, dünner Nadeln in wechselnder Menge erkennen. Da diese Nadeln und Nadelbüschel sich im Laufe mehrerer Wochen bei Zimmertemperatur in anscheinend monokline Täfelchen umwandelten, so halte ich sie für „kaffeïnähnliches“ Benzamid. Mit solchen Präparaten habe ich vergleichende Schmelzpunktbestimmungen unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt. Da die Ergebnisse nicht hinreichend eindeutig und bestimmt sind, hat es vor der Hand keinen Zweck, die einzelnen Versuche genauer zu beschreiben. Das allgemeine Ergebnis ist folgendes: vielleicht schmilzt das feinfaserige (kaffeïnähnliche) Benzamid etwas niedriger (1°—3°) als das monokline (feinfaseriges bei etwa 125°; monoklines bei 127° bis 128°); doch ist dieser Befund aus mehr als einem Grunde unsicher, hauptsächlich deswegen, weil auch die reinsten von

mir untersuchten monoklinen Benzamidproben schon etwa bei 125° etwas weich zu werden beginnen. Wenn die beiden dimorphen Formen des Benzamids verschiedene Schmelzpunkte haben, so ist entweder diese Differenz nur klein oder die Umwandlungsgeschwindigkeit der einen Form in die andere ist bei 125° schon so groß, daß eine genaue Bestimmung des einen Schmelzpunktes nach der von mir angewandten Methode ausgeschlossen ist. So viel aber scheint mir ziemlich sicher zu sein, daß die von Schiff und Tassinari zitierten [1]) älteren Schmelzpunktsangaben (118°—127°) nur deswegen so differieren, weil damals entweder unreines Material oder schlechte Schmelzpunktsbestimmungsmethoden, oder beides angewandt wurde. Mit dem Dimorphismus des Benzamids haben diese alten Angaben wohl sicher nichts zu tun.

Für präparative Zwecke können vielleicht gelegentlich folgende Beobachtungen verwertet werden. Benzamidproben verschiedener Reinheit zeigen manchmal recht auffällige Unterschiede, wenn man mit gleich konzentrierten, wäßrigen Lösungen die Umwandlungserscheinung verfolgt, wie es auf S. 308 beschrieben ist. Zur Darstellung tadellos reinen Benzamids genügt es wohl meist, das Rohprodukt je einmal aus Wasser und aus Benzol umzukristallisieren. Besonders schöne und große monokline Benzamidtafeln entstehen, wenn man eine nicht zu konzentrierte, wäßrige Benzamidlösung (1,0 g Benzamid + 40 g Wasser) im Einschmelzrohr bis zur völlig klaren Lösung auf etwa 70° erwärmt, dann unter Vermeidung von Erschütterungen in Eis einpackt und so an einem erschütterungsfreien Ort bei 0° stehen läßt (1—3 Tage), bis das anfangs „kaffeënähnlich“ ausgeschiedene Benzamid sich völlig in monoklines umgewandelt hat. Es bilden sich auf diese Weise große Tafeln, die den schönen Perlmutterglanz zeigen, den auch Wöhler und Liebig erwähnen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, den Herren Professoren Salomon und Goldschmidt nochmals meinen besten Dank für liebenswürdige Auskunft und Hilfe bei den kristallographischen Arbeiten auszusprechen. Auch Herrn Dr. W. Schneider danke ich bestens für seine geschickte und gewissenhafte Unterstützung bei den übrigen Aufgaben.

[1]) Ber. 10, 1785 (1877).

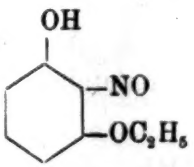
Über zwei Modifikationen des α-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers;

von

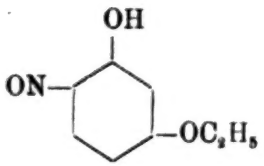
Ferd. Henrich.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcinmonoäthyläther erhielt C. Kietaibl[1]) ein Gemisch von drei Mononitrosoderivaten, denen die Formeln:

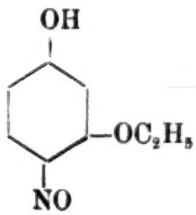
I.



II.



III.



(oder tautomere Formen davon) zukommen müssen. Das Reduktionsprodukt des einen — in Benzol unlöslichen — Nitrosokörpers ließ sich durch Oxydation in Äthoxy-p-chinon überführen. Daraus folgte die Konstitution III für den Nitrosokörper. Die beiden anderen — in Benzol löslichen — Körper mußten dann Orthonitrosophenole sein und eine Konstitution den Formeln I und II entsprechend besitzen. Um hier die Auswahl zu treffen, versuchte Kietaibl in den Reduktionsprodukten dieser Nitrosoäther die Amido- durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen. In einem Fall hätte dann ein Pyrogalloläther, im anderen ein Derivat des Oxyhydrochinons entstehen müssen. Die Versuche ergaben aber kein positives Resultat. Um die beiden Orthonitrosoverbindungen voneinander unterscheiden zu können, nannte Kietaibl die in Benzol und anderen Lösungsmitteln schwerer lösliche α-, die leichter lösliche β-Nitrosoresorcinmonoäthyläther.

Nun hatte ich 1899 gefunden, daß der α-Nitrosoresorcinmonoäthyläther seinerseits wieder in zwei ähnlichen Modifikationen zu existieren vermag, wie ich sie beim Nitrosoorcin[2])

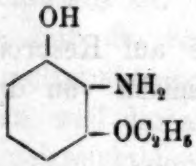
[1]) Wiener Monatshefte 19, 548.

[2]) Monatshefte 1897, 142; Ber. 29, 989.

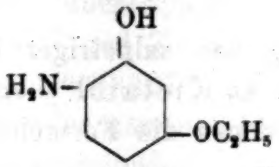
beobachtet hatte. Da war es von größter Wichtigkeit, die Konstitution des Kietaiblschen α-Äthers aufzuklären. Das gelang in folgender Weise.

Durch Reduktion der drei Nitrosoderivate müssen drei untereinander verschiedene Amidophenyläther entstehen, nämlich:

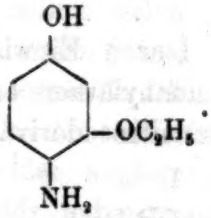
Ia



IIa

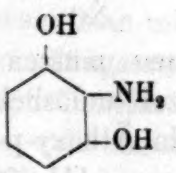


IIIa

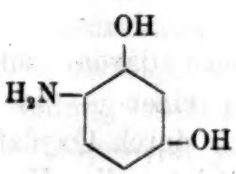


Denkt man sich in diesen Verbindungen die Äthoxylgruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt, so entstehen die Amidoresorcine:

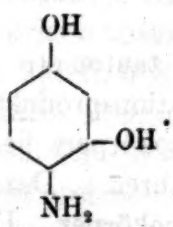
Ib



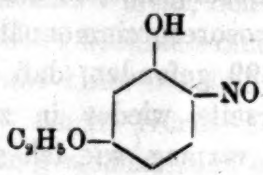
IIb



IIIb



Man sieht ohne weiteres, daß die Verseifungsprodukte von IIa und IIIa identisch sein müssen, während aus Ia ein von jenen verschiedenes Amidoresorcin entstehen muß. Die Konstitution von IIIa ist durch den Übergang in Äthoxychinon sichergestellt und damit auch die seines Verseifungsproduktes.[1]) Nun zeigte es sich, daß der isomerisierbare α-Nitrosoresorcinmonoäthyläther durch Reduktion und Verseifung in das gleiche Amidoresorcin übergeht, wie die Verbindung IIIa. Damit ist festgestellt, daß die Substituenten in diesem Nitrosoäther im Sinne der Formel:



verteilt sind.

[1]) Ber. 35, 4191 (1902).

Nach Kietaibls Angaben kristallisiert der α-Nitrosoresorcinmonoäthyläther aus Alkohol in schönen goldgelben Kriställchen, die bei 133,5° (unkorr.) schmelzen. Nach meinen Beobachtungen liegt der Schmelzpunkt der ganz reinen Verbindung bei 147°—148°. Die Verwandlung dieses gelben Äthers in seine grüne Modifikation ist nicht ganz leicht und erfordert einige Übung.

Ich erhielt die zweite Modifikation des Äthyläthers noch immer — wenigstens für kurze Zeit —, wenn ich das über Schwefelsäure und Kalk getrocknete rohe Nitrosierungsprodukt mit Benzol auskochte, filtrierte und unter dem Wasserstrahl abkühlte. Alsbald kristallisierten dunkle Kristallmassen aus. Diese, so schnell als möglich unter das Mikroskop gebracht, lassen grüne Kristalle oder Kristallaggregate erkennen, die oft schöne Sechsecke (den üblichen Zeichnungen der Benzolkerne ähnlich) bilden. Bald aber verwandeln sich diese grünen Kristalle in hellgelbe. Man bemerkt das oft im Reagensrohr, das die Kristallisation enthält. Während sich bei alleiniger Anwesenheit der grünen Kristalle diese letzteren kaum von der Mutterlauge abheben und nur beim Neigen des Reagensrohres gesehen werden, beginnen nach kürzerer oder längerer Zeit hellgelbe Partien in die dunkle Lösung hineinzuwachsen. Zuletzt ist die ganze Reaktionsmasse damit erfüllt. Befindet sich ein Glasstab im Reagensrohr, so beginnt die Umwandlung meist da, wo der Glasstab den Boden des Reagierzylinders berührt. Nach einem Tag ist die Umwandlung meist vollendet. Dann sieht man die Sechsecke nicht mehr grün, sondern gelb gefärbt, meist zerbröckelt und gespalten Zuweilen ziehen sich noch grüne Zonen durch die gelben Kristalle. In den meisten Fällen war die Umwandlung auch hier in einigen Stunden oder einem Tag vollkommen. Hier und da kam es aber auch vor, daß Kristalle nach einem oder zwei Tagen noch grün waren.

Die sich aus dem getrockneten Rohprodukt der Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitrosoresorcinmonoäthyläther abscheidende grüne Modifikation erwies sich als relativ unbeständig. Ich fand aber, daß man sie wesentlich beständiger erhalten kann, wenn man den Nitrosoäther durch Umkristallisieren aus Alkohol reinigt. Man muß nur dafür sorgen,

daß der Alkohol durch längeres Liegen an der Luft oder durch mehrtägiges Stehen im Vakuumexsikkator entfernt wird, denn Alkohol beschleunigt in der Benzollösung die Umwandlung in die gelbe Modifikation, ja in genügender Menge zugesetzt, kann er das Zustandekommen der grünen Modifikation geradezu verhindern: Als zu 2 ccm einer Benzollösung, die beim Abkühlen stets die grüne Modifikation abgeschieden hatte, 1 Tropfen Alkohol gegeben wurde, kristallisierte stets nur die gelbe Modifikation aus.

Nicht immer ist die aus gereinigtem Nitrosoäther dargestellte grüne Modifikation längere Zeit haltbar, aber des öfteren wurden grüne Kristalle erhalten, die sich eine Woche lang oder länger hielten. Im Laufe der Zeit gehen sie aber doch allmählich in die gelbe Modifikation über.

Da es nicht ausgeschlossen war, daß die grüne Modifikation ein kristallbenzolhaltiger Körper ist, so wurde sie analysiert. Zu diesem Zweck stellte ich die grüne Modifikation morgens dar, trocknete über Mittag im Vakuumexsikkator und ließ sie noch am selben Tage analysieren.

0,1876 g Substanz gaben 14,5 N bei 16° und 735 mm.
0,1467 g Substanz gaben 0,3114 CO_2 und 0,0763 g H_2O.

	Berechnet für $C_8H_9O_3N$:	Gefunden:
C	57,5	57,89 %
H	5,4	5,83 „
N	8,4	8,71 „.

Ging schon hieraus mit Sicherheit hervor, daß nicht etwa Kristallbenzol ein integrierender Bestandteil der grünen Modifikation ist, so schloß das Verhalten der Nitrosoverbindung anderen Lösungsmitteln gegenüber diese Annahme direkt aus. Denn nicht nur aus Benzol, Toluol und Xylol, sondern auch aus Schwefelkohlenstoff scheidet sich jene grüne Modifikation aus. Dagegen wurde aus Lösungen von Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig und Essigäther, ja auch aus $CHCl_3$ stets nur die gelbe Modifikation erhalten. Von Interesse ist auch die Farbe, mit der sich dies Nitrosophenol in den Lösungsmitteln löst.

Mit grüngelber Farbe lösen: Benzol, Schwefelkohlenstoff.
Mit gelbgrüner Farbe lösen: Toluol, Xylol, Nitrobenzol, Chloroform, Äther und Essigäther.

Mit braungelber Farbe lösen: Alkohol, Eisessig, Aceton und Acetophenon.

Die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmuspapier deutlich sauer.

Wenn man ganze Kristalle der grünen Modifikation in ein Schmelzpunktsröhrchen füllt und im Schwefelsäurebade erhitzt, bemerkt man meist bei 127° eine gelinde Sinterung der ganzen Masse und bald darauf, meist bei 128°—130° (bei raschem Erhitzen auch zwischen 130°—140°) einen rapiden Übergang der grünen in die gelben Kristalle. Beim weiteren Erhitzen sintert die Masse bei 144° und schmilzt bei 147° bis 148°, also genau so, wie die goldgelbe Modifikation, mit der die so entstandenen gelben Kristalle eben identisch sind.

Die kristallographische Untersuchung hat Herr Professor Lenk ausgeführt und ich erlaube mir, ihm auch an dieser Stelle bestens zu danken. Es zeigte sich die merkwürdige Tatsache, daß die grüne, labile Modifikation stark dichroitisch ist. Das System konnte aus dem vorhandenen Material nicht mit Sicherheit erkannt werden. — Die gelbe oder braungelbe, stabile Modifikation ist nicht dichroitisch und kristallisiert im rhombischen System. Natürlich gehörten diesem Kristallsystem auch die Kristallmassen an, die durch Erhitzen der grünen Modifikation auf 130° erhalten werden.

Aus dem oben Ausgeführten drängt sich der Schluß auf, daß sich in der Lösung von Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff die grüne Modifikation befindet, während die Lösungen dissoziierender Mittel die andere Modifikation einschließen. Es war darum von Wichtigkeit, für die Molekulargröße der Modifikationen die Gefrier- und Siedepunkte solcher Lösungen zu bestimmen. Leider konnte kein assoziierendes Lösungsmittel gefunden werden, das es gestattete, nach der Gefriermethode eine Molekulargewichtsbestimmung auszuführen. In Eisessig dagegen ergab sich das einfache Molekulargewicht bei einer Konzentration von 0,4 %.

0,0625 g Substanz erniedrigten den Schmelzpunkt von 15,9 g Eisessig um 0,101°.

	Berechnet:	Gefunden:
M	151	167.

Nach der Siedemethode fand ich sowohl in Lösung von Alkohol wie von Benzol die einfache Molekulargröße:

1. Benzol 100 k = 2160.

I. 0,082 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 16,67 g Benzol (0,5 prozent. Lösung) um 0,07°.

II. 0,1838 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 16,67 g Benzol (1,1 prozent. Lösung) um 0,15°.

	Berechnet:	Gefunden:
M	167	I. 183,4. II. 191,8.

2. Alkohol 100 k = 1170.

I. 0,0683 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 15,97 g Alkohol (0,43 prozent. Lösung) um 0,03°.

II. 0,1681 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 15,97 g Alkohol (1,05 prozent. Lösung) um 0,062°.

	Berechnet:	Gefunden:
M	167	I. 167. II. 199.

Zur Frage nach der Ursache jener Isomerie der zwei Nitrosoverbindungen sei zunächst rekapituliert, daß sich bei beiden Modifikationen die Substituenten an der gleichen Stelle im Benzolkern befinden; beide sind überdies in Lösung der verschiedenen Lösungsmittel monomolekular.

Auf Grundlage dieser experimentell bestätigten Voraussetzungen sind zwei Annahmen möglich:

1. es handelt sich um einen Fall von Desmotropie,
2. es liegt ein Beispiel von Polymorphie vor.

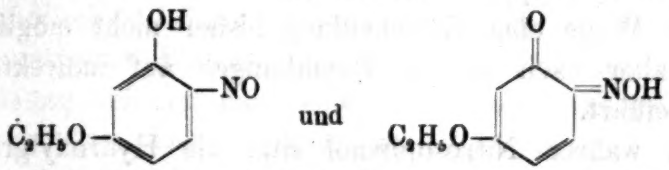
Da es nicht möglich ist, den stabilen, gelben Nitrosoresorcinmonoäthyläther in den labilen grünen zu verwandeln, ohne daß der feste Aggregatzustand verlassen wird, so würde im Sinne der zweiten Anschauung ein Beispiel von Monotropie vorliegen. Die nähere Betrachtung der beiden Modifikationen lehrt aber, daß ihre Eigenschaften sich nicht mit den Forderungen der Theorie bei monotropen Körpern in Einklang bringen lassen.[1]) Nimmt man hinzu, daß Isomerieen wie die vorliegende bereits öfters gerade bei Nitrosoverbindungen beobachtet wurden[2]), so kommt man zu der Überzeugung, daß

---

[1]) Vergl. Wegscheider, Verhandl. deutscher Naturforscher und Ärzte in Kassel.

[2]) Vergl. die folgende Abhandlung, ferner Kehrmann, Ber. 29, 1415; 31, 2413, 2417; 33, 1539.

es sich um einen Fall von Desmotropie im Sinne der beiden Formeln:



handelt, daß also im einen Fall ein wahres Ortho-Nitrosophenol, im anderen ein Chinonoxim vorliegt.

Diese Ansicht ist auf den ersten Blick schon deshalb einleuchtend, weil α-Nitroresorcinmonoäthyläther sich mit mehr grüner Farbe in gewissen Lösungsmitteln löst und aus diesen Lösungsmitteln die grüne Modifikation herauskristallisiert. Diese letztere wäre als wahres Nitrosophenol anzusehen. Chemische Unterschiede im Verhalten der beiden Modifikationen konnten freilich bisher trotz mannigfacher Bemühungen nicht aufgefunden werden. Die grüne Modifikation lagert sich eben zu leicht in die gelbe um. Vor allem wurde aber auf folgendem Wege eine Entscheidung gesucht und schließlich auch gefunden.

Liegt in der grünen Modifikation wirklich ein wahres Nitrosophenol vor, so müßte sie sich nach den üblichen Methoden der Darstellung wahrer Nitrosoverbindungen gewinnen lassen, also auf einem anderen Wege als bisher.

In den letzten Jahren wurden besonders zwei Methoden zur Herstellung wahrer Nitrosoverbindungen ausgebildet:

1. Oxydation eines Amins mit Caros Reagens.
2. Reduktion eines Nitrokörpers zum Hydroxylaminderivat und Oxydation des letzteren mit Bichromatlösung.

Als Ausgangsmaterial für die erste Methode diente das Reduktionsprodukt des α-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers.[1]) Als es mit neutralisiertem Caroschen Reagens oxydiert wurde, entstand aber kein Nitroso- sondern ein Nitrokörper, was nach den neusten Untersuchungen von Bamberger[2]) auch begreiflich erscheint.

Aber auch nach der zweiten Methode gelang es meinem Mitarbeiter, Herrn Eisenach nicht, die Nitrogruppe des dem

[1]) Siehe oben und die folgende Abhandlung.
[2]) Dies. Journ. [2] 68, 473 flg.

α-Nitrosoresorcinmonoäthyläther entsprechenden Nitrokörpers in die Nitrosogruppe zu verwandeln und so war auch auf diesem direkten Wege eine Entscheidung bisher nicht möglich. Sie wurde aber nach einigen Bemühungen auf indirekte Weise herbeigeführt.

Im wahren Nitrosophenol sitzt die Hydroxylgruppe an einem Kohlenstoffatom des Benzolkerns, im Chinonoxim ist sie an Stickstoff gebunden. Da ersteres in assoziierenden Lösungsmitteln, letzteres in dissoziierenden beständig ist, so hätte man erwarten können, daß bei der Einwirkung von Phenylcyanat auf beide Lösungen zwei verschiedene Urethane entstehen im Sinne folgender Gleichungen:

$$1.\quad C\begin{cases} N.C_6H_5 \\ O \end{cases} + HOC_6H_3\begin{cases} NO \\ OC_2H_5 \end{cases} = C\begin{cases} NHC_6H_5 \\ O \\ OC_6H_3\begin{cases} NO \\ OC_2H_5 \end{cases} \end{cases}$$

$$2.\quad C\begin{cases} NC_6H_5 \\ O \end{cases} + HONC_6H_3\begin{cases} O \\ OC_2H_5 \end{cases} = C\begin{cases} NHC_6H_5 \\ O \\ ONC_6H_3\begin{cases} O \\ OC_2H_5 \end{cases} \end{cases}.$$

Die Versuche wurden mit Lösungen von α-Nitrosoresorcinmonoäthyläther in Alkohol und Benzol ausgeführt. Ein Teil Substanz, in der zwanzigfachen Menge Lösungsmittel aufgelöst, wurde bei Zimmertemperatur mit der berechneten Menge Phenylcyanat versetzt. Fast unmittelbar nach dem Zusatz des Cyanats schied sich sowohl aus der alkoholischen, als aus der Benzollösung ein und dasselbe Urethan aus. Dies schien nicht für eine chemische Verschiedenheit beider Modifikationen zu sprechen und darum vertrat ich zuerst die Ansicht,[1]) daß hier kein Fall von Desmotropie, sondern von Polymorphie vorliegt.[1]) Als ich indessen, durch den Einspruch Wegscheiders veranlaßt, den Versuch mit verdünnten Lösungen bei niedrigerer Temperatur wiederholte, ergab es sich ganz unzweideutig, daß sich das Urethan aus der Benzollösung viel langsamer ausschied, als aus der alkoholischen Flüssigkeit. Je ein Teil α-Nitrosoresorcinäther wurd enin der hundertfachen Menge Benzol und Alkohol gelöst, die Temperatur beider auf

[1]) Vergl. Verhandlungen der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Kassel 1903.

7° gebracht und nach Zusatz des Phenylcyanats die Zeit beobachtet, wann das Urethan sich auszuscheiden begann. Aus der alkoholischen Lösung kamen schon nach 10 Sekunden die charakteristischen Blättchen des Urethans zum Vorschein, die Benzollösung ließ erst nach einer Viertelstunde eine Ausscheidung erkennen. Der Versuch wurde mehrmals wiederholt und einmal statt Alkohol auch Aceton angewendet. Der Erfolg war der gleiche wie oben. Die Schmelzpunkte der Reaktionsprodukte wurden unmittelbar nach der Ausscheidung genommen und erwiesen sich als völlig gleich.

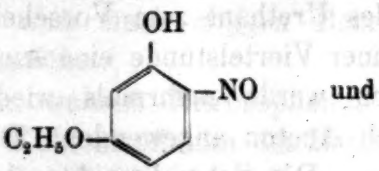
Unter gleichen Reduktionsbedingungen liefern also die Lösungen des Nitrosoresorcinmonoäthyläthers, welche vorzugsweise die grüne und die, welche vorzugsweise die gelbe Modifikation enthalten, zwar ein und dasselbe Urethan, aber mit verschiedener Geschwindigkeit. Die Benzollösung scheidet das Urethan wesentlich langsamer aus als die alkoholische Flüssigkeit. Dies könnte zunächst darin seine Ursache haben, daß sich das Urethan in Benzol leichter löst als in Alkohol. Als indessen Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt wurden, ergab sich das Umgekehrte. Obwohl das Urethan sich in beiden Lösungsmitteln sehr schwer löst, so wird es doch von Alkohol in größerer Menge aufgenommen als von Benzol. Deshalb halte ich eine Erklärung der Urethanbildung für richtiger, welche annimmt, daß in der Benzollösung das wahre Nitrosophenol, in der alkoholischen aber das Chinonoxim enthalten ist.

Daß das wahre Nitrosophenol als solches kein Urethan bildet, mag seine Ursache darin haben, daß es sehr labil ist und sich selbst in reinstem Zustande nicht sehr lange hält. Kommt nun Phenylcyanat zur Benzollösung, so wirkt dies ähnlich, wie kleine Mengen von Alkohol, Eisessig usw. (s. S. 316), nämlich so, daß die grüne Modifikation in die gelbe umgelagert wird.[1]) Diese Umlagerung erfordert bei nicht zu hoher Temperatur und Konzentration merkliche Zeit und daher die Verzögerung der Urethanausscheidung aus der Benzollösung.

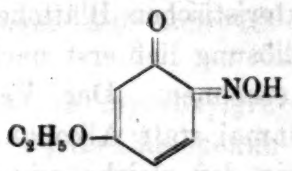
Aus den vorgebrachten Gründen scheint mir die Annahme

[1]) In der Tat löst Phenylcyanat den Nitrosoresorcinäther nicht mit grüner, sondern mit orangegelber Farbe, verhält sich also wie ein dissoziierendes Lösungsmittel (s. S. 317).

am wahrscheinlichsten zu sein, daß die beiden Modifikationen des Nitrosoresorcinmonoäthyläthers einen Fall von Desmotropie darstellen im Sinne folgender Formeln:



und



labil, grüne Blätter, die sich bei 130° in das gelbe Isomere umwandeln.

stabil, goldgelbe Blättchen vom Schmelzp. 146°—147°.

In der grünen Modifikation des α-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers liegt somit der erste Fall eines wahren Orthonitrosophenols der Benzolreihe vor.

Beide Desmotrope gaben ein und dasselbe Natriumsalz, das sich aus Alkohol in grünen Kristallen ausscheidet, welche sich beim Trocknen gelb färben. Die Analyse stimmte auf das Mononatriumsalz (S. Kietaibl a. a. O.)

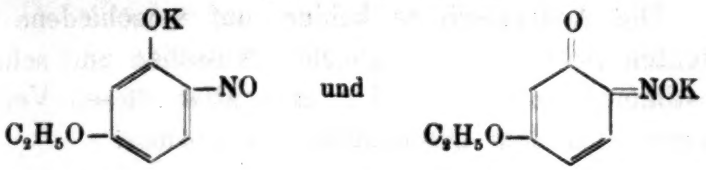
Die wäßrige Lösung dieses Natriumsalzes reagiert vollkommen neutral. Versetzt man sie mit einer Säure, so scheidet sich stets das stabile gelbe Chinonoxim ab, einerlei ob man in der Hitze oder in der Kälte ansäuert.

In dieser Hinsicht unterscheidet sich das Salz des α-Nitrosoresorcinäthers vom Nitrosoorcinkalium. Wie ich früher[1]) zeigte, fällt aus einer wäßrigen Lösung des letzteren beim Ansäuern in der Hitze vorzugsweise die labile rote, beim Ansäuern in der Kälte hauptsächlich die gelbe stabile Modifikation aus. Inzwischen fand ich, daß man aus Nitrosoorcinkalium auch noch auf andere Weise die labile Modifikation gewinnen kann. Leitet man durch eine Lösung von 1 Teil Nitrosoorcinkalium in 100 Teilen Wasser den Strom von drei Akkumulatoren, so bedeckt sich die Anode mit Kriställchen der labilen roten Modifikation.

Als ich das Kaliumsalz der Nitrosoresorcinäther unter ähnlichen Bedingungen der Elektrolyse unterwarf, schied sich nie die labile grüne, sondern stets nur die stabile gelbe Modifikation, also die Chinonoximform ab. Als wir von einer $^1/_{100}$ n-Lösung des Kaliumsalzes die elektrische Leitfähigkeit

[1]) Ber. 29, 989 (1896); 33, 1433 (1900) u. a. a. O.

bestimmten und dann der äquivalenten Menge $^1/_{100}$ *n*-Salzsäure zusetzten, konnte kein Dissoziationsrückgang konstatiert werden. Schon daraus durfte man schließen, daß dem Kaliumsalze von den beiden möglichen Formeln:



die letztere zukommt. Bewiesen wird diese Formel aber durch die Natur des Diäthyläthers, der durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Kaliumsalz entsteht.

1 g Kaliumsalz des Nitrosoresorcinäthers wurde in 3 ccm Alkohol gelöst, mit 1 g Jodäthyl versetzt uud das Ganze zwei Stunden unter Rückfluß gekocht, dann wurde Wasser zugegeben, der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung nach dem Trocknen verdunstet. Es hinterblieb eine mit Öl durchtränkte Kristallmasse, die auf Ton getrocknet und aus einem Gemisch von wenig Benzol und viel Ligroin umkristallisiert wurde. Die Analyse stimmte auf einen Diäthyläther des Nitrosoresorcins.

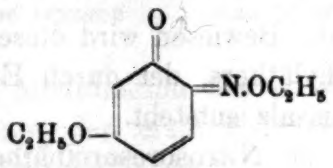
0,1 g Substanz gaben 0,2251 g CO_2 und 0,0592 g H_2O.
0,1465 g Substanz gaben 0,349 g AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_3N$:		Gefunden:
C	= 61,5	61,39 %
H	= 6,7	6,64 „
OC_2H_5	= 46,1	45,7 „.

Der Diäthyläther bildet hellorangefarbige Kristallaggregate, die bei 89,5°—91,5° schmelzen. In Eisessig und Benzol ist die Verbindung momentan, in Alkohol und Äther leicht löslich. Ligroin nimmt in der Kälte wenig, in der Hitze mehr auf. In Alkalien ist die Verbindung in der Kälte unlöslich. — Schon aus der Tatsache, daß sich die Verbindung in den üblichen Lösungsmitteln nicht mit grüner, sondern mit hellgelber Farbe löst[1]), kann man schließen, daß hier kein Derivat einer wahren Nitrosoverbindung, sondern ein Isonitrosokörper vorliegt. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure

[1]) Vergl. Baeyer, Ber. 35, 3036 (1902).

entsteht aus dem Diäthyläther das Chlorhydrat einer Base, die identisch ist, mit dem Reduktionsprodukt des *a*-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers.[1]) Die Identität beider Chlorhydrate wurde auch durch die Überführung in die Acetylderivate bestätigt. Die Acetylderivate beider, auf verschiedene Weise dargestellten Amine zeigten gleiches Aussehen und schmolzen übereinstimmend bei 92°—93°. Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß dem Diäthyläther die Formel:



zukommt.

Einwirkung von Phenylcyanat auf Lösungen von Nitrosoresorcinmonoäthyläther in verschiedenen organischen Lösungsmitteln. Wenn man den Nitrosoäther in Benzol, Aceton, Äther, Alkohol und anderen Lösungsmitteln auflöst und die Lösung mit Phenylcyanat versetzt, so scheidet sich bei Zimmertemperatur aus den gesättigten Lösungen fast momentan ein und dasselbe Urethan aus. Arbeitet man bei niederer Temperatur und sehr starker Verdünnung, so scheiden die Lösungen in Benzol und Toluol das gleiche Urethan, aber viel langsamer aus: 0,4 g Nitrosoresorcinäther wurden in 40 ccm Benzol gelöst und bei 6° mit 0,3 g Phenylcyanat versetzt. Ungefähr nach einer Viertelstunde beginnt das Urethan sich in Knöllchen abzuscheiden. Arbeitet man unter denselben Verhältnissen in einer Lösung von 40 ccm Aceton oder Alkohol, so fällt das Urethan schon nach zehn Sekunden aus. Es wurde ohne vorheriges Umkristallisieren analysiert.

0,1842 g Substanz gaben 0,3079 g CO_2 und 0,0617 g H_2O.
0,1995 g Substanz gaben 17,3 ccm N bei 20° und 751 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_4N_2$:	Gefunden:
C = 62,9	62,6 %
H = 4,9	5,15 „
N = 9,8	9,83 „.

Das Urethan ist durchweg schwer in den üblichen Lösungsmitteln löslich, in Benzol noch etwas schwerer als in Alkohol.

[1]) Vergl. oben und die folgende Abhandlung.

Beim Kochen mit Alkohol wird es in den ursprünglichen gelben Nitrosokörper zurückverwandelt.

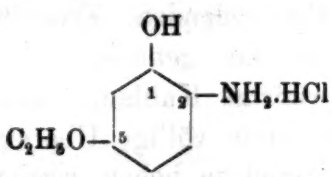
An dem experimentellen Teile der Untersuchung haben die Herren Schierenberg und Eisenach mitgewirkt.

Über Derivate des 2-Amido-5-äthoxyphenols;

von

Ferd. Henrich und **F. Schierenberg.**

Die beiden Modifikationen des α-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers gehen bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in ein und dasselbe Chlorhydrat eines Amins über, dem folgende Konstitution zukommen muß:



Die Konstitution ergibt sich 1. aus der Bildung von 4-Amidoresorcin[1]) beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure; 2. aus der Bildung eines Orthokondensationsproduktes bei der Destillation der Base mit Benzoylchlorid.

Reduktion des α-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers.

Bei der Reduktion des Äthers mit Zinnchlorür und Salzsäure mußte man bisher, um zum Chlorhydrat des Amins zu gelangen, das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernen. Nach der folgenden Vorschrift scheidet sich das Chlorhydrat der Base direkt aus dem Reduktionsgemisch aus und braucht nur abgesaugt zu werden. 3 g sehr reiner α-Nitrosoresorcinmonoäthyläther wurden allmählich in fein gepulvertem Zustande in eine Lösung von 11 g reinem Zinnchlorür in 25 ccm kon-

[1]) Ber. 35, 4195.

zentrierter Salzsäure eingetragen. Bei jedesmaligem Zusatz färbt sich die Masse grün, wird aber nach öfterem Umschütteln schwach gelblich. Kühlt man die Reaktionsmasse so, daß sie zwar stets warm bleibt, aber nie sehr heiß wird, so scheidet sich noch während des Eintragens der Nitrosoverbindung das Chlorhydrat ab. Nach beendeter Reduktion läßt man noch einige Stunden stehen und saugt das bereits sehr reine Chlorhydrat ab. Die Ausbeute ist gut.

Spaltung des salzsauren α-Amidoresorcinmonoäthyläthers mit konzentrierter Salzsäure.

1 g salzsaures Salz wurde mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr eine Stunde lang auf 150° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe entwich ein Gas, das mit stark leuchtender, grün gesäumter Flamme brannte und ohne Zweifel Chloräthyl war. Die braune Reaktionsflüssigkeit wurde durch Erhitzen im Vakuum auf ein kleines Volumen gebracht und zur Kristallisation angeregt. Schon äußerlich glichen die sich abscheidenden Kristalle dem salzsauren 4-Amidoresorcin[1]) auf das genauste. Auch im Verhalten gegen Eisenchlorid, wäßrige Kalilauge, konzentrierte Salpetersäure und Silbernitrat war völlige Übereinstimmung zu konstatieren. Um alle Zweifel zu heben, wurde das neu erhaltene Chlorhydrat durch Essigsäureanhydrid vorsichtig acetyliert. Es entstand eine Verbindung vom Schmelzp. 106°—108°, die in allen Eigenschaften identisch war mit dem Tetraacetylderivat des 4-Amidoresorcins, das ich in Gemeinschaft mit Wagner schon früher[2]) beschrieb. Auch die Analyse stimmte genau überein.

0,1673 g Substanz gaben 7,2 ccm N bei 18° und 741 mm.

Ber. für $(CH_3COO)_2C_6H_3N(COCH_3)_2$: N = 4,79 — Gefunden: 4,85 %.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf α-Amidoresorcinmonoäthyläther nach Schotten-Baumann.

1 g salzsaures Salz wurde in 10 ccm Wasser gelöst, 2 g Benzoylchlorid zugegeben und nach und nach unter heftigem

[1]) Ber. 35, 4196. [2]) Das. 4204.

Schütteln 10 prozent. Natronlauge eingetragen, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden und dauernd alkalische Reaktion vorhanden war. Es hatte sich eine krümlige Masse abgeschieden, die abgesaugt, mit Soda und Wasser gewaschen und dann getrocknet wurde. Aus Benzol mehrmals umkristallisiert, schmolz der Körper schließlich konstant bei 187°. Die Analyse ergab, daß nur eine Benzoylgruppe in das Molekül eingetreten war.

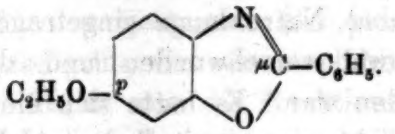
0,1502 g Substanz gaben 7,2 ccm N bei 25° und 731 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_3N$:	Gefunden:
N = 5,44	5,51 %.

Das Monobenzoylderivat des Amidoresorcinmonoäthyläthers löst sich schwer in Schwefelkohlenstoff und Ligroin, leichter in Benzol, Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Äther, Essigäther und Chloroform. Sodalösung nimmt die Verbindung in der Wärme allmählich, Natronlauge löst sie in der Kälte sofort auf. Beim längeren Kochen mit wäßriger Natronlauge wird das Benzoylderivat verseift und die alkalische Lösung scheidet dann bei längerem Stehen an der Luft einen roten Körper ab.

Orthokondensation des Monobenzoylamidoresorcinmonoäthyläthers.

Das soeben gewonnene Benzoylderivat geht beim Destillieren in ein Orthokondensationsprodukt über. Besser erhält man es, wenn man vom salzsauren Amidoresorcinäther ausgeht. 2 g des letzteren wurden mit 10 g Benzoylchlorid drei Stunden lang im Ölbad unter Rückfluß erhitzt und dann aus einem Fraktionierkolben mit kurzem Ansatzrohr destilliert. Zuerst gingen Benzoylchlorid und Benzoësäure über, dann destillierte ein dickflüssiges gelbes Öl, das bald in der Vorlage erstarrte. Nun wurde mit zehnprozentiger Natronlauge verrieben, ausgeäthert, die ätherische Lösung in üblicher Weise gewaschen und getrocknet und schließlich der Äther abdestilliert. Nach längerer Zeit erstarrte das Öl zu einer kristallinischen Masse, die auf Ton gestrichen und dann aus Ligroin bis zum konstanten Schmelzpunkt umkristallisiert wurden. Die Analyse stimmte auf die Formel:



0,1245 g Substanz gaben 0,3485 g CO_2 und 0,0639 g H_2O.
0,1384 g Substanz gaben 7,4 ccm N bei 20° und 738 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2N$:	Gefunden:
C = 75,3	75,25 %
H = 5,4	5,75 „
N = 5,85	5,93 „.

Das μ-Phenyl p-Äthoxybenzoxazol bildet schöne bretterartige Kristalle, die oft bis zu 1 cm Länge erreichen. Der Schmelzpunkt liegt bei 64°—66°. Die Kristalle zeigen starken Glanz und lösen sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Diese Lösungen, sowie die in konzentrierter Schwefelsäure fluoreszieren, eine Erscheinung, die nach früheren Erfahrungen [1]) über μ-phenylsubstituierte Oxazolderivate zu erwarten war. In wäßriger Natronlauge ist das Orthokondensationsprodukt unlöslich.

Acetylierung des Amidoresorcinmonoäthyläthers.

1 g des salzsauren Salzes wurde im Ölbad mit 10 Teilen Essigsäureanhydrid drei Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Nachdem dann das Anhydrid im Vakuum zum größten Teil abdestilliert war, verrührte man den Rückstand mit Wasser, wobei er nach einiger Zeit zu einer krümeligen Masse erstarrte, die abgesaugt und über Kalk und Schwefelsäure getrocknet wurde. Das Produkt ließ sich aus Ligroin umkristallisieren und bildete derbe Prismen vom Schmelzp. 91° bis 93° (vorher Sintern).

0,1505 g Substanz lieferten 7,6 ccm N bei 17° und 734 mm.

Ber. für $C_2H_5O.C_6H_3\langle^{OCOCH_3}_{NH.COCH_3}$:	Gefunden:
N = 5,9	5,7 %.

[1]) Monatshefte **19**, 492.

Neben diesem Produkt entsteht bei der Acetylierung häufig noch ein zweites, schwerer lösliches, das sich vor dem oben beschriebenen ausscheidet und bei 132° schmolz. Seiner geringen Menge und unreinen Zustandes wegen konnte es bisher nicht näher untersucht werden.

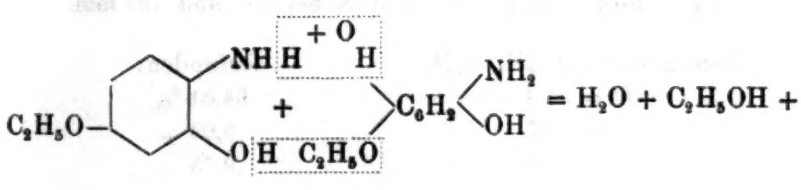
Oxydation des Amidoresorcinmonoäthyläthers in alkalischer Lösung.

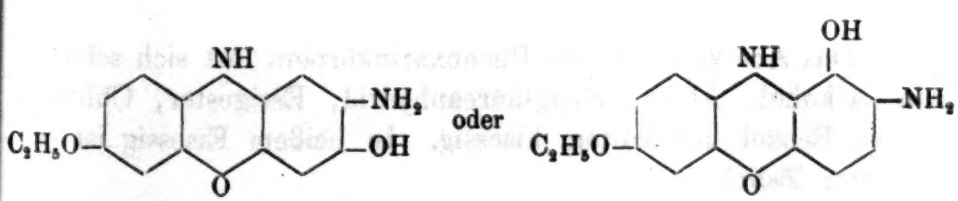
Salzsaurer Amidoresorcinäther wurde in der zehnfachen Menge Wasser gelöst und mit so viel Natronlauge versetzt, als nötig ist, um das freie Amidophenol wieder in Lösung zu bringen. Durch diese Lösung wurde mehrere Wochen lang Luft geleitet, wobei sich ein roter Körper unlöslich abscheidet. Dieser, abfiltriert, gewaschen und getrocknet, ließ sich aus Benzol umkristallisieren. Nach mehrmaligem Umkristallisieren blieb der Schmelzpunkt bei 280° (unkorr.). Die Analyse ergab folgendes Resultat.

0,1543 g Substanz gaben 0,3708 g CO_2 und 0,0689 g H_2O.
0,1352 g Substanz gaben 13,0 ccm N bei 12° und 731 mm.

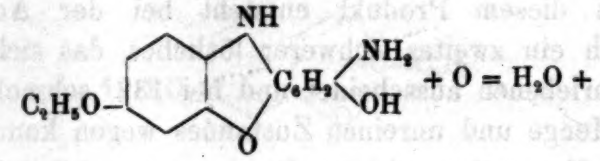
Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3N_2$:	Gefunden:
C = 65,57	65,54 %
H = 4,73	5,00 „
N = 10,96	10,97 „.

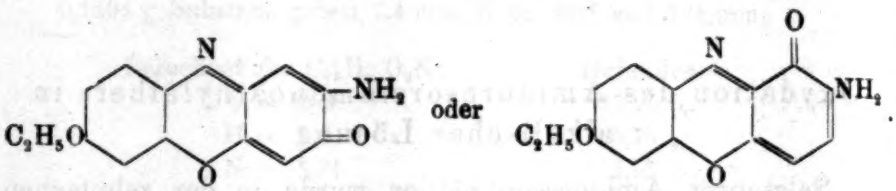
Der Formel $C_{14}H_{12}O_3N_2$ entspricht ein Phenoxazinderivat, von dem wir annehmen, daß es sich analog bildet, wie das aus Amidoorcinmonomethyläther[1]), nämlich nach folgenden Gleichungen:





[1]) Monatshefte 1898.





Das Phenoxazinderivat ist schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Essigäther und Chloroform, etwas leichter in heißem Benzol und heißem Eisessig. Schwefelsäure nimmt die Verbindung mit violetter Farbe auf, die beim Verdünnen mit Wasser in Rot umschlägt.

Acetylderivat des Phenoxazinkörpers.

1 g des soeben beschriebenen Phenoxazinkörpers wurde mit 12 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid auf dem Drahtnetz erhitzt. Zuerst ging alles in Lösung, dann schieden sich plötzlich Kristalle aus, die bald das Ganze erstarren machten. Es wurde noch kurze Zeit erhitzt und dann abgesaugt. Die Verbindung kristallisierte sehr schön aus einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid (2 : 1). Nach zweimaligem Umkristallisieren wurde die Verbindung analysiert.

0,1691 g Substanz gaben 0,3969 g CO_2 und 0,0768 g H_2O.
0,1571 g Substanz gaben 13,6 ccm N bei 19° und 737 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_4N_2$:	Gefunden:
C = 64,4	64,01 %
H = 4,7	5,09 „
N = 9,4	9,65 „.

Das Acetylderivat des Phenoxazinkörpers löst sich schwer in Alkohol, Äther, Essigsäureanhydrid, Essigester, Chloroform, Benzol und kaltem Eisessig. In heißem Eisessig ist es leichter löslich.

Einwirkung von Salzsäure auf den Phenoxazinkörper.

1 g Phenoxazinderivat wurde mit wenig Alkohol erwärmt so daß eine Emulsion entstand. Dazu wurde das doppelte Volumen alkoholische Salzsäure (fast gesättigt) zugesetzt und kurze Zeit erwärmt. Nach einiger Zeit hatte sich ein dunkelvioletter Körper gebildet, der abgesaugt und über Kalk und Schwefelsäure im Exsikkator getrocknet wurde. Eine Halogenbestimmung ergab folgenden Wert.

0,1941 g Substanz gaben 0,097 g AgCl.

Ber. für $C_{14}H_{12}O_3N_2 + HCl$:	Gefunden:
Cl = 12,11	12,35 %.

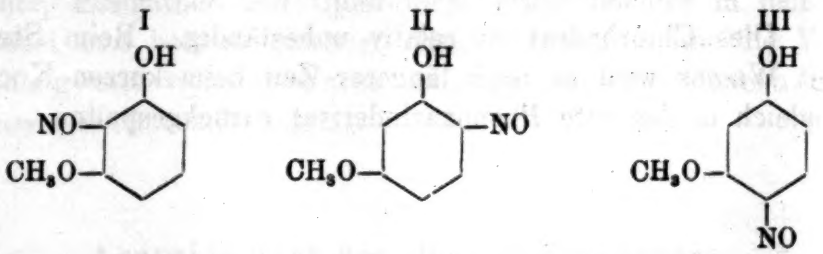
Dies Chlorhydrat ist relativ unbeständig. Beim Stehen mit Wasser wird es nach längerer Zeit beim kurzen Kochen sogleich in das rote Phenoxazinderivat zurückgespalten.

Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcinmonomethyläther;

von

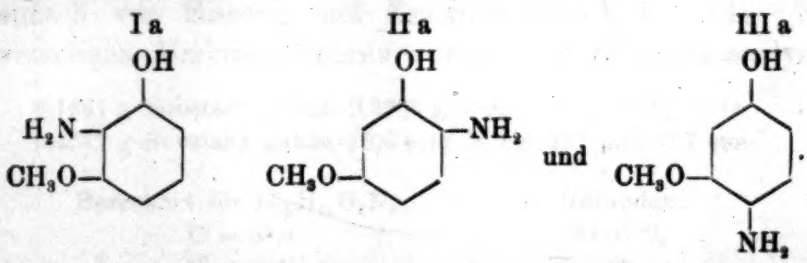
Ferd. Henrich und H. Eisenach.

In Gemeinschaft mit O. Rhodius hat der eine von uns vor zwei Jahren die Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcinmonomethyläther untersucht.[1]) Wir gaben an, drei Mononitrosoderivate erhalten zu haben, denen die Formeln:



zukommen mußten. Damals konnte nur eine Verbindung ihrer Konstitution nach bestimmt werden und zwar die, welche die Nitroso- und Hydroxylgruppe in Parastellung enthielt, der also die Formel III zukam. Für die anderen Nitrosokörper blieb noch die Auswahl zwischen den Formeln I und II.

Den obigen drei Nitrosoderivaten entsprechen drei Reduktionsprodukte, nämlich:

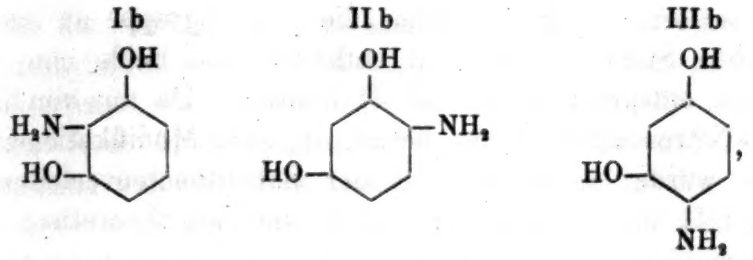


Von diesen geht IIIa durch Oxydation mit Chromsäure leicht in Methoxychinon über, die beiden anderen lassen sich nicht so leicht zu einem Parachinon oxydieren.

Denkt man sich nun in diesen drei Reduktionsprodukten die Methoxylgruppe durch die Hydroxylgruppe versetzt:

---

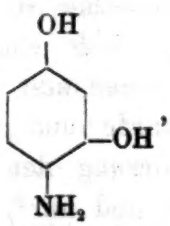
[1]) Ber. 35, 1475.



so sieht man, daß aus IIa und IIIa ein und dasselbe Amidoorcin entstehen muß, aus Ia aber ein davon verschiedenes.

Um diesen Ersatz der Methoxyl- durch die Hydroxylgruppe durchzuführen, wurde je 1 g des salzsauren Amidophenoläthers mit 10 g konzentrierter Salzsäure eine Stunde lang im Rohr auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohres entwich ein Gas, das mit grün gesäumter, leuchtender Flamme brannte und offenbar Chlormethyl war. Der Rohrinhalt wurde im Vakuum auf ein kleines Volumen eingeengt und zur Kristallisation gestellt.

Es ergab sich nun die bemerkenswerte Tatsache, daß aus allen drei Reduktionsprodukten ein und dasselbe Chlorhydrat auskristallisierte. Dies wurde auch dadurch erwiesen, daß die aus den drei verschiedenen Versuchen enthaltenen Chlorhydrate sich vermittelst Essigsäureanhydrid in ein- und dasselbe Acetylderivat überführen ließen. Das salzsaure Amidoresorcin aber, welches sich durch Verseifung der drei Reduktionsprodukte gebildet hatte, war identisch mit dem 4-Amidoresorcin



dessen Konstitution durch die Untersuchung des einen von uns mit B. Wagner festgestellt ist.[1])

Da bei den eingehaltenen Reaktionsbedingungen eine Umlagerung der Amidogruppe von einem Ort im Benzolkern zu einem anderen wohl ausgeschlossen ist, so müßten auch die zwei von Henrich und Rhodius erhaltenen Ortho-

[1]) Ber. 35, 4195 (1902).

nitrosoresorcinmonomethyläther die Nitrosogruppe an ein und derselben Stelle im Molekül enthalten und beide eine Konstitution entsprechend Formel II besitzen. Da nun von diesen Ortho-Nitrosoäthern einer bereits in zwei Modifikationen erhalten wurde, so müßten bei der Substituentenverteilung in Formel II drei Isomere existieren, was sich theoretisch nicht erklären ließe.

Um hier Klarheit zu schaffen, haben wir die Produkte von Rhodius von neuem untersucht. Ein Reservepräparat, das noch Rhodius dargestellt hatte, zeigte in der Tat ein ganz anderes Aussehen wie der isomerisierbare Äther. Während letzterer aus Benzol-Ligroïn in intensiv dunkelgrün gefärbten Blättern kristallisierte, kam der erstere aus dem gleichen Lösungsmittel in grau glänzenden, abgerundeten Kristallen, die auch beim öfteren Umkristallisieren ihre Farbe nicht änderten. Als wir den Schmelzpunkt des von Rhodius dargestellten Präparates nahmen, fanden wir in Übereinstimmung mit den a. a. O. gemachten Angaben bei 138° eine starke Sinterung, indessen kam die Masse nicht zum völligen Schmelzen, sondern blieb im halb geschmolzenen Zustand und begann allmählich, wenn auch schwach, ihre Farbe zu verändern. Völlige Zusammenschmelzung fand erst bei 154° statt. Durch diese Beobachtung war es wahrscheinlich geworden, daß der von Rhodius[1]) und dem einen von uns beschriebene β-Nitrosoresorcinmonomethyläther nur unreiner, isomerisierter α-Nitrosoresorcinmonomethyläther ist. Diese Vermutung wurde zur Sicherheit, als jenes noch von Rhodins herrührende Präparat nach längerem Liegen erst an einzelnen Stellen, dann mehr und mehr gelb wurde und nunmehr ohne vorherige Sinterung und Farbenänderung den Schmelzp. 154° zeigte. Der zweite von Rhodius und mir[2]) beschriebene sogenannte β-Nitrosoresorcinmonomethyläther ist somit nichts anderes, als isomerisierter α-Ortho-Nitrosoresorcinmonomethyläther, der — wohl infolge kleiner Verunreinigungen — keine grüne Farbe zeigte.[3])

---

[1]) Ber. 35, 1484. [2]) Das.

[3]) Anm. Kietaibls β-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther vom Schmelzp. 101° (vergl. Monatshefte 19, 548) habe ich bisher nie in ganz reinem Zustande erhalten können. Des öfteren entstanden beim Um-

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcinmonomethyläther entstehen somit nur zwei ortsisomere Mononitrosoderivate, von denen sich im einen Fall die Nitroso- und die freie Hydroxylgruppe in Ortho-, im anderen in Parastellung befinden. Die Substituentenverteilung der beiden Nitrosoresorcinmonomethyläther wird durch die Formeln II und III ausgedrückt.

Nun zeigte ich in Gemeinschaft mit Herrn Rhodius, daß der Orthonitrosoäther (II) in zwei ähnlichen Modifikationen existiert, wie Nitrosoresorcinmonoäthyläther (s. die vorvorhergehende Abhandlung). Die labile Modifikation ist grün, die stabile braungelb gefärbt.

Herr Professor Lenk war so liebenswürdig, diese beiden Modifikationen auf ihre kristallographischen Eigenschaften hin zu untersuchen, soweit das bei der Unvollkommenheit der Kristalle möglich war. Auch an dieser Stelle danke ich Herrn Professor Lenk verbindlichst für seine Bemühung. Wie beim Nitrosoresorcinmonoäthyläther ist auch hier die grüne, labile Modifikation stark dichroitisch. Die lauchgrünen Kristalle des Methyläthers gehören wahrscheinlich dem rhombischen Systeme an. Die gelbe, stabile Modifikation ist nicht dichroitisch und kristallisiert prismatisch.

Erhitzt man die ganzen grünen Kristalle im Schmelzpunktsröhrchen, so wandeln sich die reinsten Präparate je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 130°—140° ziemlich rasch in die gelben um und schmelzen beim weiteren Erhitzen bei 158°—159°. Auch hier findet die Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur allmählich statt. Beim längeren Liegen beginnen in den grünen Kristallen gelbe Punkte und Streifen aufzutreten, die sich vergrößern, bis schließlich der

---

kristallisieren des in Benzol leichter Löslichen aus Alkohol Produkte, die anders aussahen als der α-Äther und auch niedriger schmolzen. Sie konnten durch öfteres Umkristallisieren zwar auf den höheren Schmelzpunkt gebracht werden, aber erst nach der Verwandlung in das Kaliumsalz, Wiederabscheidung durch Säuren und Umkristallisieren aus Alkohol entstanden die goldgelben Blättchen, die für den α-Äther so charakteristisch sind. Durch Einengen der Benzolmutterlaugen entstanden neue Kristallisationen, die aber immer in α-Äther übergeführt werden konnten. Wenn der Ortho-Äther vom Schmelzp. 101° wirklich existiert, dann ist er jedenfalls nicht so leicht zu erhalten, wie Kietaibl angibt.

ganze Kristall gelb ist. Indessen ist die grüne Modifikation des Nitrosoresorcinmonomethyläthers wesentlich beständiger, als die des entsprechenden Äthyläthers und es dauert längere Zeit, bis die spontane Umwandlung vollendet ist.

Das Verhalten gegen Lösungsmittel ist auch hier ähnlich wie bei dem entsprechenden Äthyläther. Aus assoziierenden Lösungsmitteln, besonders aus Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff kristallisiert die grüne Modifikation, dissoziierend wirkende Solventien scheiden die gelbe aus. Versetzt man eine Benzollösung, die beim Abkühlen stets die labile, grüne Modifikation ausscheidet, mit mehr und mehr Alkohol, so kommt nach Zusatz weniger Tropfen ein Punkt, wo sich nicht mehr die grüne, sondern die gelbe Modifikation ausscheidet. Während aber bei dem entsprechenden Nitrosoresorcinmonoäthyläther der Zusatz eines Tropfens zu mehreren Kubikzentimetern Benzollösung genügte, um diese Umwandlung zu bewirken, sind beim Methyläther — der größeren Beständigkeit seiner grünen Modifikation entsprechend — ungefähr ebenso viele Tropfen Alkohol nötig, als Kubikzentimeter Benzol-Lösung vorhanden sind.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in alkoholischer Lösung hat Herr Rhodius[1]) bereits ausgeführt und hier die einfache Molekulargröße gefunden. Auch in einer Lösung von reinen Benzol, welche die grüne Modifikation enthält, fanden wir das einfache Molekulargewicht.

0,2184 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 17,8 g Benzol um 0,187°.

0,3438 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 17,8 g Benzol um 0,297°.

0,4598 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 17,8 g Benzol um 0,382°.

Berechnet:	Gefunden:		
M = 153	171	169	176.

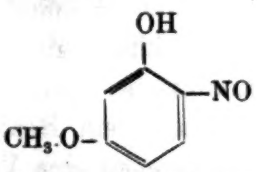
Nachdem es nunmehr feststeht, daß die beiden Modifikationen die gleiche chemische Zusammensetzung, Konstitution und Molekulargröße besitzen, erhebt sich die Frage, durch welche Ursachen die Verschiedenheit bedingt ist. Zwei Annahmen sind möglich, nämlich Polymorphie und Desmotropie.

---

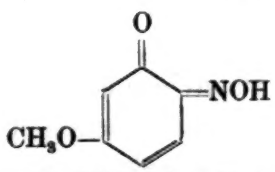
[1]) Ber. 35, 1478.

Beim Erhitzen auf 130°—140° geht die grüne labile Modifikation in die gelbe stabile über, ohne daß der feste Aggregatzustand verlassen wird. Den umgekehrten Vorgang kann man indessen nicht so einfach vollziehen. Man muß vielmehr erst die stabile Modifikation in assoziierenden Lösungsmitteln auflösen, also den festen Aggregatzustand aufgeben, um die labile Modifikation wieder zu erzeugen. Würde also die Verschiedenheit beider Modifikationen auf Polymorphie beruhen, so läge ein Fall von Monotropie vor. Da mit dieser Annahme aber die Forderungen nicht in Einklang stehen, welche die physikalische Chemie aus guten Gründen für diesen Fall von Polymorphie aufgestellt hat, so bleibt nur die Annahme übrig, daß die beiden Modifikationen des Mononitrosoresorcinmonomethyläthers einen Fall von Desmotropie vorstellen.

Zunächst spricht für Desmotropie schon die Tatsache, daß man ähnliche Modifikationen bereits mehrfach gerade bei Nitrosoverbindungen beobachtet hat.[1]) Dann erinnert die Tatsache, daß sich der Nitrosoäther mit grüner Farbe in gewissen Lösungsmitteln löst, sehr an das ganz allgemeine Verhalten von Körpern, die eine wahre Nitrosogruppe besitzen. Der grünen Modifikation wäre somit die wahre Nitrosoformel, der gelben die Konstitution des entsprechenden Chinonoxims zu erteilen:



grüne Blätter, die sich bei 130° bis 140° in die gelbe Modifikation umwandeln, dichroitisch.



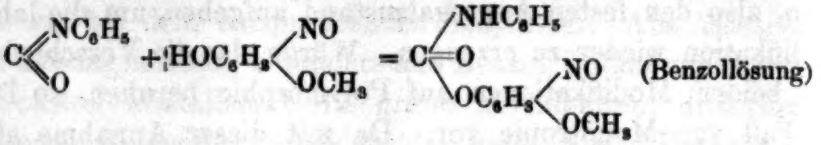
braungelbe bis gelbe Kristalle vom Schmelzp. 168°, nicht dichroitisch.

Chemische Unterschiede, besonders bei Lösungen in Benzol und Alkohol, konnten bis auf die unten beschriebene Reaktion mit Phenylcyanat bisher nicht festgestellt werden. Offenbar findet die Umwandlung der grünen Modifikation in die gelbe besonders in Lösungen zu leicht statt. Das beweist der folgende Versuch.

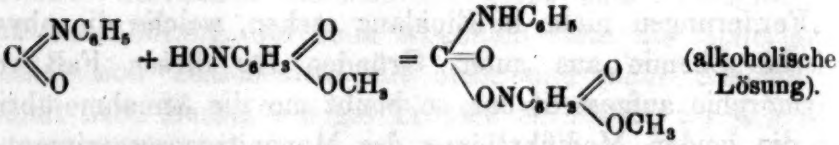
---

[1]) Vergl. F. Kehrmann, Ber. **39**, 1415; **31**, 2413, 2117; **33**, 1539, sowie die vorvorhergehende Abhandlung.

Wenn in Benzollösung vorzugsweise nur die grüne, in alkoholischer die gelbe Modifikation existiert, dann müßten beide Lösungen verschieden mit Phenylcyanat reagieren, wenn obiger Desmotropiefall vorläge, denn im einen Fall sitzt die Hydroxylgruppe am Kohlenstoff, im anderen am Stickstoff:



(Benzollösung)



(alkoholische Lösung).

Läßt man die Reaktion in einer Lösung von 1 Teil Substanz auf 20 Teilen Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, so entsteht ein und dasselbe Urethan mit gleicher Geschwindigkeit. Bei größerer Verdünnung und niedrigerer Temperatur entsteht aus beiden Lösungen zwar ein und dasselbe Urethan, allein die Benzollösung scheidet letzteres erst nach viel längerer Zeit aus als die alkoholische Reaktionsflüssigkeit. Bei folgender Versuchsanordnung trat diese Erscheinung sehr deutlich hervor.

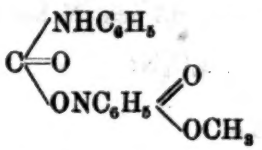
Je 0,4 g Nitrosoresorcinmonomethyläther wurden einerseits in 4 ccm Benzol, andererseits in 4 ccm Alkohol (oder Aceton) gelöst, die Lösungen auf 7° abgekühlt und mit je 0,3 g Phenylcyanat versetzt. Die alkoholische und Acetonlösung schieden schon nach wenigen Sekunden ein Reaktionsprodukt aus, während es bei der Benzollösung etwa eine Viertelstunde dauerte, bis die ersten Kristallansätze begannen. Die Reaktionsprodukte wurden mehrmals unmittelbar nach der Abscheidung abgesaugt, getrocknet und auf den Schmelzpunkt hin untersucht. Stets begannen beide Produkte bei 162° zu sintern und schmolzen bei 168°. Die Elementaranalyse stimmte auf das erwartete Urethan.

0,147 g Substanz gaben 0,3345 g CO_2 und 0,057 g H_2O.
0,2112 g Substanz gaben 19,6 ccm N bei 22° und 755 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_4N_2$:	Gefunden:
C = 61,8	62,06 %
H = 4,4	4,35 „
N = 10,3	10,6 „.

Das Urethan des Nitrosoresorcinmonomethyläthers ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln durchweg sehr schwer löslich. Beim Kochen mit Alkohol wird das Phenylcyanat wieder abgespalten.

Die Tatsache, daß man aus der Lösung des Nitrosoäthers in Benzol einerseits und Alkohol oder Aceton andererseits zwar ein und dasselbe Urethan, aber mit verschiedener Geschwindigkeit erhält, läßt sich meines Erachtens auch am besten mit der Annahme erklären, daß die beiden Modifikationen im Sinne der Formeln auf S. 337 desmotrop sind. Das Phenylcyanat lagert eben in der Benzollösung zuerst das wahre Nitrosophenol in das Chinonoxim um, diese Umlagerung erfordert Zeit und darum die spätere Abscheidung des Urethans aus der Benzollösung. In der Tat verhält sich Phenylcyanat wie ein dissoziierendes Lösungsmittel, denn es löst vor der Urethanbildung den festen Nitrosoäther mit ähnlich gelber Farbe auf wie Alkohol. Genau so wie letzterer beim Zusatz zur Benzollösung die Abscheidung der grünen Modifikation zu verhindern vermag und die Umlagerung in die gelbe Modifikation bewirkt, ist auch Phenylcyanat hierzu imstande. Und erst die umgelagerte gelbe Modifikation, also das Chinonoxim reagiert unter Urethanbildung mit dem Nitrosoäther. Dem Urethan ist aus diesen Gründen folgende Formel:



zu erteilen. In alkoholischer Lösung liegen aber die Moleküle gleich in umgelagerter Form vor, und darum kann die Urethanbildung sofort vor sich gehen.

Gibt man zu Lösungen des Nitrosoresorcinmonomethyläthers in Benzol oder absolutem Äther kleine Schnitzel metallischen Natriums, so entsteht aus beiden Lösungen ein und dasselbe Natriumsalz, und wie bisher auch die Reaktionsbedingungen gestaltet wurden, stets lieferten beide Modifikationen ein und dasselbe Alkalisalz.

Die Lösung der Alkalisalze reagiert neutral. Säuert man die wäßrige Lösung dieser Alkalisalze in der Hitze oder in der Kälte an, oder leitet man einen starken elektrischen Strom

durch ihre sehr verdünnte Lösung, so scheidet sich nie die grüne, sondern stets die gelbe Modifikation ab. Schon diese Tatsache macht es wahrscheinlich, daß sich die Alkalisalze von der gelben Modifikation, also von Chinonoxim ableiten. Als eine $^1/_{100}$ n-wäßrige Lösung des Kaliumsalzes mit der äquivalenten Menge $^1/_{100}$ n-Salzsäure versetzt wurde, ließ sich ein Dissoziationsrückgang durch die Bestimmung der Leitfähigkeit nicht beobachten.

Endlich wurde der Dimethyläther des Nitrosoresorcins dargestellt. Versuche, das Kaliumsalz mit Jodmethyl umzusetzen, führten zu so unbefriedigenden Resultaten, daß wir das Silbersalz zu Hülfe nehmen mußten. Man kann letzteres leicht gewinnen, wenn man äquivalente Mengen von Kaliumsalz und Silbernitrat in wäßriger Lösung auf einander einwirken läßt. Das ausfallende braune Silbersalz wurde gewaschen, scharf getrocknet und fein gepulvert mit einer ätherischen Lösung von Jodmethyl in Reaktion gebracht. Die Umsetzung geht leicht vor sich und beim Verdunsten der filtrierten ätherischen Lösung entsteht eine Masse, die sich durch öfteres Umkristallisieren aus Ligroïn in schöne hellgelbe Prismen vom Schmelzp. 115°—117° verwandeln ließ. Die Analyse stimmte auf einen Dimethyläther.

0,1698 g Substanz gaben 0,3567 g CO_2 und 0,0857 g H_2O.
0,1135 g Substanz gaben 8,7 ccm N bei 21° und 735 mm.

Berechnet für $C_8H_9O_3N$:	Gefunden:
C = 57,5	57,2 %
H = 5,4	5,66 „
N = 8,4	8,46 „.

In Alkohol, Benzol und Eisessig ist der Dimethyläther momentan löslich. Äther löst in der Kälte eine mäßige Menge, in der Wärme mehr auf. Von Ligroïn wird in der Kälte wenig, bei Siedetemperatur mehr aufgenommen. Kalte wäßrige Soda und Alkalilauge lassen die Verbindung unverändert.

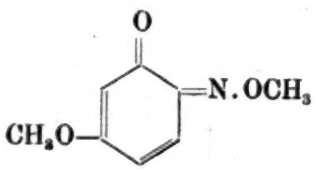
Schon die Tatsache, daß der Dimethyläther gelb gefärbt ist und sich mit gelber und nicht mit grüner Farbe in organischen Lösungsmitteln löst, weist darauf hin, daß er kein echter Nitrosokörper ist. Reduziert man ihn mit Zinnchlorür und Salzsäure, so entsteht ein Chlorhydrat, das bei der

Acetylierung in ein Triacetylderivat vom Schmelzp. 92° übergeht. Dasselbe Triacetylderivat haben Rhodius und der eine von uns bereits früher[1]) aus dem Nitrosoresorcinmonomethyläther erhalten. Eine Elementaranalyse bestätigte die Identität beider Verbindungen.

0,16 g Substanz gaben 0,344 g CO_2 und 0,085 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 58,8	58,64 %
H = 5,7	5,95 „ .

Dem Dimethyläther dürfte somit die Formel:



zukommen.

[1]) Ber. **35**, 1480.

Über die Benzylimide der Äpfelsäure;

von

A. Ladenburg und **W. Herz.**

Vor 7 Jahren haben wir[1]) die Angabe Giustinianis[2]), daß zwei isomere aktive Benzylmalimide existieren, einer experimentellen Nachprüfung unterzogen. Wir glauben dabei in einwandsfreier Weise gezeigt zu haben, daß von den durch Giustiniani beschriebenen Isomeren nur das eine — von ihm β-Imid genannt — existiert, während das sogenannte α-Imid ein Gemenge von β-Imid und Imid der Racemsäure ist. Vor kurzem hat O. Lutz[3]) die Frage nach der Existenz optisch aktiver Benzylmalimide nochmals zu lösen versucht, und er kommt dabei zu dem gleichen Resultat wie wir. Sonderbarer Weise hebt Lutz aber bei Zitierung unserer Arbeit niemals die große Verwandtschaft seiner Ergebnisse mit unseren früheren hervor, sondern er zweifelt die Beweiskraft unserer Versuche an und stellt die für den Hauptzweck unserer Arbeit ganz nebensächliche Tatsache in den Vordergrund, daß unser, nach der Methode von Giustiniani hergestelltes β-Imid geringe Mengen des Imids der Racemsäure enthalten haben soll.

Sehr befremdlich erscheint die Meinung von Lutz, daß uns die Widerlegung der Giustinianischen Versuche „schon deshalb nicht möglich war, weil wir nach derselben Methode und mit denselben Mitteln, wie der italienische Chemiker, arbeiteten.“ Im Gegenteil sind wir und wohl alle erfahrenen Chemiker bisher der Meinung gewesen, daß die Widerlegung von Versuchen, wie die hier vorliegenden, nur durch genaue Wiederholung der Versuche selbst erreicht werden kann. Wenn Lutz in einem großen Teil seiner

[1]) Ber. **30**, 1582.

[2]) Gazz. chim. ital. **23**, I, 168; Att. d. R. Acc. d. Lincei Rndct. **1891**, II, 463.

[3]) Dies. Journ. [2] **70**, 1.

Arbeit zeigt, daß aus Benzylmalamidsäure nur ein Imid entsteht, so beweist das absolut nicht, daß nicht Giustiniani nach seiner Methode zwei Isomere erhalten haben kann. Nur der von uns eingeschlagene Weg der exakten Nachprüfung der Giustinianischen Versuche konnte den Nachweis ergeben, daß die Angabe von der Existenz zweier isomerer Imide unrichtig war.

Nicht ernst gemeint ist wohl der Vorwurf von Lutz, daß wir „es vollkommen unterlassen haben, die übrigen Angaben und Argumente, welche Giustiniani zu Gunsten der Existenz zweier aktiver Imide anführt, zu widerlegen.“ Wer kann wohl verlangen, daß wir, nachdem wir in unserer Arbeit die Nichtexistenz des α-Imids erwiesen hatten, nun auch von jeder seiner einzelnen Eigenschaften dasselbe erweisen sollten?

Was den Vorwurf anlangt, den Lutz gegen die Schlüsse erhebt, die wir aus der Tatsache gezogen haben, daß das β-Imid bei der Verseifung eine Säure von normalem Drehungswinkel ergibt, während das sogenannte α-Imid nur inaktive Produkte liefert, so ist darauf zu erwidern, daß wir zu dem Verseifungsversuch ein α-Imid wählten, dessen Drehvermögen durch Umkristallisation möglichst verringert war, sodaß es nur noch ganz wenig aktives Imid enthielt. Wir geben im vorletzten Abschnitt unserer zitierten Arbeit an, daß der Drehungswinkel „höchstens“ ein Zehntel der normalen Säure, also höchstens 0,13° betragen durfte. Daß bei einer so geringen Menge aktiver Substanz bereits die geringste bei der Behandlung mit Lauge auftretende Racemisierung genügen kann, um den Drehungswinkel zu vernichten, hielten wir für selbstverständlich.

Daß Lutz bei der Zitierung unserer Arbeit nur sehr wenig objektiv verfahren ist, geht auch daraus hervor, daß er das von Giustiniani hergestellte β-Imid annähernd rein nennt, während er das von uns nach der gleichen Methode und sicher in eben solcher Reinheit gewonnene als Gemisch bezeichnet. Die Unreinheit unseres β-Imids erschließt Lutz aus der Angabe des Schmelzpunktes, den wir zu 102° und Giustiniani zu 105° angeben. Wir glauben, daß kein erfahrener Chemiker auf diese Differenz Gewicht legen wird; denn es ist ja bekannt, daß der Schmelzpunkt stark mit der

Art des Erhitzens variiert, und Landolt hat bekanntlich ausführlich nachgewiesen, daß der Schmelzpunkt meist um so niedriger liegt, je langsamer und vorsichtiger die Erwärmung ausgeführt wird. Wir haben damals den Schmelzpunkt (im Rothschen Apparat) durch ganz langsames Erhitzen bestimmt, und da er durch Umkristallisieren nicht geändert wurde, hatten wir keinen Grund, dieser Differenz von 3° irgend welche Bedeutung zuzumessen. Daß übrigens zum mindesten einige Proben des von uns hergestellten β-Imids rein gewesen sind, geht aus der Tatsache hervor, daß die aus einer solchen abgeschiedene Äpfelsäure den Drehungswinkel der reinen Säure besaß. Zudem möchten wir bemerken, daß eine besondere Reindarstellung des β-Imids gar nicht im Plan unserer früheren Arbeit lag, sondern wie der gesamte Tenor derselben zeigt, handelte es sich für uns um Konstatierung oder Widerlegung einer theoretisch wichtigen Isomerie.

Wir glauben daher, daß es richtig gewesen wäre, wenn Lutz angegeben hätte, daß seine Versuche im wesentlichen eine Bestätigung unserer Arbeit erbringen.

Aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färberei-Technik der Technischen Hochschule zu Dresden.

Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amido- und Hydroxylverbindungen;

von

Hans Th. Bucherer.

2. Mitteilung.

Anwendungen der Sulfitreaktionen in der Technik und ihre Erweiterungen.

In meiner ersten Mitteilung[1]) habe ich drei grundlegende Reaktionen der schwefligsauren Salze beschrieben: 1. Die Überführung von aromatischen Amido- in Hydroxylverbindungen, nach dem Schema $R.NH_2 \longrightarrow R.O.SO_2Na \longrightarrow R.OH$; 2. die Überführung von aromatischen Hydroxylverbindungen in Schwefligsäureester, nach dem Schema $R.OH \longrightarrow R.O.SO_2Na$, und 3. die Überführung von aromatischen Hydroxyl- in Amidoverbindungen, nach dem Schema $R.OH \longrightarrow R.O.SO_2Na \longrightarrow R.NH_2$.

Ehe ich dazu übergehe, die weiteren Umsetzungen zu schildern, zu denen die schwefligsauren Salze sich als befähigt erwiesen haben, möchte ich einige Darlegungen über die technische Bedeutung und praktische Anwendung jener drei oben erwähnten und früher bereits eingehend vom theoretischen Standpunkt erörterten Reaktionen vorausschicken.

Daß das Hauptanwendungsgebiet der Sulfitreaktionen bei den technisch so überaus wichtigen Naphtalinabkömmlingen zu suchen ist, habe ich schon bei anderer Gelegenheit bemerkt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 69, 49—91.

A) Anwendungen der Sulfitreaktionen in der Technik.

1. Die Reaktion $R.NH_2 \longrightarrow R.O.SO_2Na \longrightarrow R.OH$.

Was zunächst die 1. der 3 Reaktionen, die Darstellung von Hydroxylverbindungen (R.OH) aus Aminen ($R.NH_2$) anlangt, so liegt es in der Natur der Sache, daß diese Umsetzung vor allem große Bedeutung besitzt für die Darstellung von α-Naphtol- aus α-Naphtylaminabkömmlingen. Bei der Nitrierung des Naphtalins und seiner Derivate entstehen bekanntlich fast ausschließlich α-Nitro- und aus diesen durch Reduktion α-Amidoverbindungen. Es sind daher die α-Naphtylaminsulfosäuren in der Regel leicht zugänglich, sei es durch Sulfieren von α-Naphtylaminen, sei es durch Nitrierung der entsprechenden Naphtalinsulfosäuren und Reduktion der entstehenden Nitronaphtalinsulfosäuren. Dies gilt, um die wichtigsten zu nennen, für die 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-Naphtylaminmonosulfosäure, die 1,3,6-, 1,3,7-, 1,3,8-, 1,4,6-, 1,4,7-, 1,4,8-, 1,5,7-Naphtylamindisulfosäure und die 1,3,6,8-Naphtylamintrisulfosäure. Was nun die jenen Amidoverbindungen entsprechenden Hydroxylabkömmlinge anbetrifft, so liegen die Verhältnisse sehr verschieden bezüglich der Möglichkeit ihrer direkten Darstellung. Hierfür kommen vor allem 2 Methoden in Betracht: 1. die Verschmelzung der entsprechend konstituierten Naphtalinsulfosäuren, die an Stelle der gewünschten α-Hydroxyl- eine α-Sulfogruppe enthalten, 2. Die Sulfierung von α-Naphtolen. Von den vielen theoretisch denkbaren Naphtalin-α-sulfosäuren sind aber nur eine beschränkte Anzahl technisch leicht zugänglich, wie z. B. die 1,5- und 1,6-Naphtalindisulfosäure, die 1,3,5- und 1,3,6-Naphtalintrisulfosäure. Demgemäß sind mittelst der Alkalischmelze technisch zugänglich die 1,5- und 1,6-Naphtolmonosulfosäure sowie die 1,3,5- und 1,3,6-Naphtoldisulfosäure. Was die Anwendung der 2. Methode vielfach hindert, ist der Umstand, daß die Sulfierung des α-Naphtols und der α-Naphtolsulfosäuren nur in seltenen Fällen, wie z. B. bei der Darstellung der 1,4,8-Naphtoldisulfosäure aus der 1,8-Naphtolsulfosäure (bezw. dem α-Naphtsulton) oder der 1,2,4-Naphtoldisulfosäure bezw. der 1,2,4,7-Naphtoltrisulfosäure aus α-Naphtol, genügend einheitlich verläuft, um diese Methode für die technische Darstellung brauchbar zu

machen. Es bleiben also eine Reihe von Fällen übrig, in denen bei der Darstellung von α-Naphtolsulfosäuren auf die entsprechenden α-Naphtylaminsulfosäuren zurückgegriffen werden muß, oder wo sich die Anwendung dieser Ausgangsmaterialien aus Zweckmäßigkeitsgründen empfiehlt. Was nun insbesondere den Gebrauch der Sulfitreaktion zur Gewinnung von α-Naphtol- aus α-Naphtylaminderivaten betrifft, so muß hier erinnert werden an meine früheren Darlegungen bezüglich der auffälligen reaktionshemmenden Wirkungen der zur α-Amidogruppe ortho- oder metaständigen Sulfogruppen, weshalb die Darstellung gewisser α-Naphtolsulfosäuren aus den entsprechenden α-Naphtylaminsulfosäuren mittelst der Sulfitreaktion aus dem Kreise der Möglichkeiten ausscheidet. Dagegen kommen für diesen Zweck wohl in Betracht die 1,4-, 1,7-, 1,8-Naphtylaminsulfosäure, die 1,4,6-, 1,4,7-, 1,4,8-, 1,6,8-Naphtylamindisulfosäure, die 1,4,6,8-Naphtylamintrisulfosäure.

Ein ganz anderes, wesentlich verschiedenes Bild ergibt sich bei der Betrachtung der β-Naphtylamin- bezw. β-Naphtolsulfosäuren. Hier macht sich in entscheidender Weise der Umstand geltend, daß auf dem Wege der Nitrierung und Reduktion β-Amidoderivate in der Regel nicht erhältlich sind. Infolgedessen ist der Weg zur Darstellung von β-Naphtol- aus den entsprechenden β-Naphtylaminderivaten nur in Ausnahmefällen gangbar, z. B. wenn die für die Darstellung der β-Naphtolsulfosäuren übliche direkte Methode der Sulfierung oder die Verschmelzung der entsprechenden β-Naphtalinsulfosäuren nicht zum Ziele führt, wie dies für die 2,5-Naphtolmono- oder die 2,5,7-Naphtoldisulfosäure zutrifft. Hier aber stellt sich der Anwendung der Sulfitreaktion ein Hindernis entgegen, von dem in der nächsten Mitteilung die Rede sein wird.

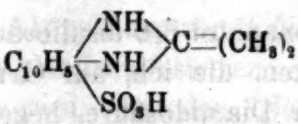
Bei der Darstellung von Amidonaphtolen sowie von Dioxynaphtalinen und ihren Derivaten wird es vielfach eine Zweckmäßigkeitsfrage sein, welchen von den theoretisch möglichen Wegen die Technik einschlagen und insbesondere bei welchen Gelegenheiten sie von der ersten der Sulfitreaktionen, die hier in Rede steht, Gebrauch machen wird. Bei den Amidonaphtolen wird es sich fragen, ob man sie am bequemsten aus den Dioxynaphtalinen durch Addition oder aus den Naph-

tylendiaminen durch Abspaltung von 1 Mol. NH_3 oder schließlich aus den Naphtylaminsulfosäuren durch Verschmelzung mit Alkali herstellen wird. Bei den Dioxynaphtalinen kommt einerseits die Verschmelzung von Naphtolsulfosäuren, andererseits die Abspaltung von NH_3 aus Amidonaphtolen in Betracht. Bei dieser Gelegenheit möchte ich einen Punkt nicht unerwähnt lassen, der hier wie auch in vielen anderen Fällen die technische Arbeitsweise in hohem Maße beeinflußt. Es darf, wenn es sich um die Entscheidung von Fragen der oben erwähnten Art handelt, nicht vergessen werden, daß Umstände ausschlaggebend werden können, die mit der chemischen Seite der Sache nur in losem Zusammenhang stehen. Dies ist dann der Fall, wenn patentrechtliche Erwägungen in den Vordergrund treten und die Freiheit der Auswahl unter den verschiedenen Möglichkeiten beschränken. Es ist dann von Fall zu Fall zu prüfen, inwiefern Ausgangsmaterial oder Verfahren durch das Patentrecht eines Anderen der Allgemeinheit gesperrt sind, und welche Wege für die Erreichung des Zieles offen bleiben. Diesen Gesichtspunkt habe ich, so wesentlich er in Wirklichkeit werden kann, bei meinen Darlegungen unberücksichtigt lassen müssen.

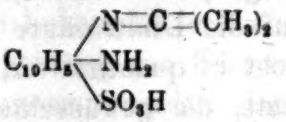
Von den Naphtylendiaminen sind das 1,5- und 1,8-Derivat durch Reduktion aus den Dinitrokörpern technisch leicht zugänglich. Infolgedessen kommen diese beiden Diamine als Ausgangsmaterial für die Darstellung des 1,5- und 1,8-Amidonaphtols in Betracht. Das Gleiche gilt für die Darstellung gewisser Amidonaphtolsulfosäuren. Besondere Beachtung jedoch verdient in dieser Hinsicht das negative Verhalten der 1,8-Naphtylendiamin-3,6-disulfosäure. Es ist bekannt, daß diese Säure sich verhältnismäßig leicht in die technisch wertvolle 1,8-Amidonaphtol-3,6-Disulfosäure („H-Säure") überführen läßt. (Es genügt Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren auf 100°—120°). Um so auffälliger ist es, daß das sonst so energische Bisulfit hier versagt, indem die metaständigen Sulfogruppen bekanntlich einen Eingriff desselben in die Amidogruppen nicht zulassen. Diese Tatsache scheint in einem gewissen Gegensatz zu stehen zu den Angaben des D. R. P. 113944 (Bayer, Elberfeld), wonach es möglich sein soll, durch direkte Einwirkung von Bisulfit auf die 1,8-Dinitronaphtalin-3,6-disulfo-

säure die 1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure zu erhalten. Die anfänglichen Bedenken, die ich, auf Grund meiner negativen Erfahrungen mit der Diamidosäure, hegen zu müssen glaubte, haben sich, soweit sie sich auf die spezifische Sulfitwirkung bezogen, bei näherer Untersuchung nicht als gerechtfertigt erwiesen. Eine experimentelle Nachprüfung der Angaben des erwähnten Patents ergab, daß tatsächlich durch die Einwirkung von Bisulfit auf die Dinitrosäure bei Temperaturen um 100°, wenn auch nicht in quantitativer, so doch immerhin in beträchtlicher Ausbeute, die gewünschte Säure erhalten wird. Dieses Ergebnis ist insofern von Interesse, als aus ihm mit Sicherheit zu entnehmen ist, daß der Prozeß der Einwirkung des Bisulfits auf die Dinitrosäure nicht, wie die Patentschrift (mit m. E. patentrechtlich unrichtigen Folgerungen) annimmt, nach dem Schema Dinitrosäure —➤ Diamidosäure —➤ Amidonaphtol-disulfosäure verläuft, sondern daß die Umwandlung der einen Nitrogruppe in die Hydroxylgruppe erfolgt, bevor der durch das Sulfit bewirkte Reduktionsvorgang zu Ende gekommen ist.

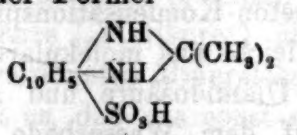
Eine weitere Naphtylendiaminsulfosäure, deren Verhalten Interesse bietet, ist die 1,8,4(= 5)-Diamidonaphtalinmonosulfosäure. Bereits in der ersten Mitteilung (S. 73) wurde darauf hingewiesen, daß bei ihr die Einwirkung von Bisulfit zur 1,8,5-Amidonaphtolsulfosäure führt. Danach ist es also die zur Sulfogruppe paraständige Amidogruppe, die in die Hydroxyl- bezw. zunächst in die Schwefligsäureestergruppe übergeführt wird. Es wurde nun von mir die bemerkenswerte Beobachtung gemacht, daß man zu einem wesentlich anderen Ergebnis gelangt, wenn man, statt von der 1,8,4-Diamidosäure selbst, von ihrem Aceton-Kondensationsprodukt ausgeht. Letzteres entsteht sehr leicht aus molekularen Mengen der Komponenten, der peri-Diamidosäure und Aceton, schon durch bloßes Erhitzen auf dem Wasserbade bei schwach saurer Reaktion. Die Acetonverbindung stellt, im Gegensatz zu den bekanntlich höchst labilen Kondensationsprodukten des Acetons mit o-Diaminen, einen überraschend stabilen Körper dar. Was ihre Konstitution anlangt, so liegt es nahe, ihr die Formel



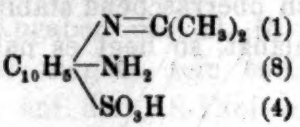
zu erteilen, einerseits wegen ihrer oben erwähnten Stabilität und anderseits deshalb, weil sie gleich dem Ausgangsmaterial imstande ist, nicht nur Mono-, sondern auch Disazofarbstoffe zu bilden. Diese Fähigkeit würde mit der Formel



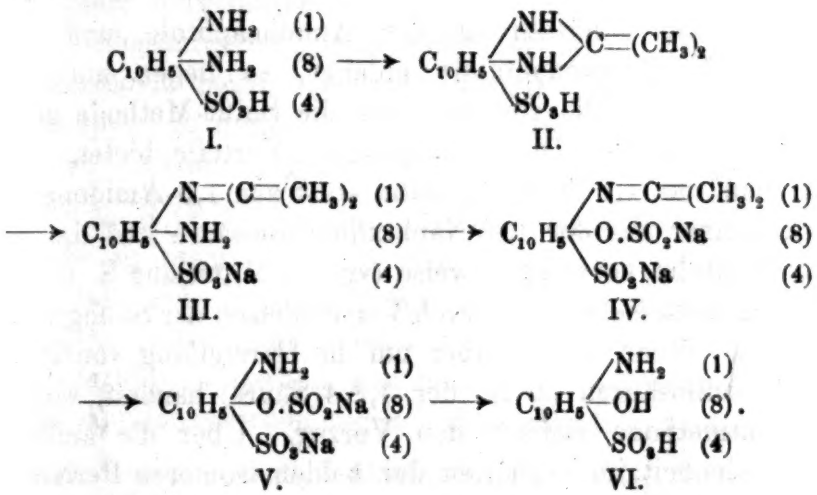
schwer in Einklang zu bringen sein, da die eine der beiden Amidogruppen mit ihrer den Schiffschen Basen analogen Bindung als inaktiviert anzusehen ist. Überraschend ist nun das Verhalten des Kondensationsproduktes gegen Bisulfit, wobei es vorwiegend in die 1,8,4-Amidonaphtolsulfosäure übergeht. Allerdings vollzieht sich diese Umwandlung erheblich schwieriger und langsamer (ca. 50—60 Stunden!) als die Überführung in die isomere 1,8,5-Säure, die schon bei Temperaturen um 90° mit außerordentlicher Geschwindigkeit (1 bis 2 Stunden) von statten geht. Auch erfordert die Darstellung der 1,8,4-Säure aus dem Kondensationsprodukt, die im übrigen ähnlich verläuft wie bereits in der 1. Mitteilung auf S. 84 an Beispiel 3 geschildert wurde, wesentlich größere Mengen Bisulfit (etwa 7—8 Mol. Bisulfit auf 1 Mol. Aceton-Diamidosäure). Fragt man nach den inneren Gründen, warum die 1,8,4-Diamidosäure die 1,8,5-Amidonaphtolsulfosäure entstehen läßt, während aus der Aceton-Verbindung die 1,8,4-Säure hervorgeht, so darf man wohl annehmen, daß, wenn auch die Aceton-Verbindung selbst eine mehr oder minder symmetrische Konfiguration, etwa der Formel



entsprechend, besitzt, doch bei der späteren Einwirkung des Bisulfits zunächst eine Umlagerung in eine unsymmetrische Verbindung. etwa von der Formel



eintritt. Dieses Umlagerungsprodukt tauscht, da die Amidogruppe in (1), als die chemisch aktivere, gerade durch ihre Verbindung mit Aceton gegen die Einwirkung des Bisulfits in höherem Maße geschützt ist, nur die Amidogruppe in (8) gegen die Schwefligsäureestergruppe aus. Sobald aber dieser Austausch stattgefunden hat, wird auch die Bindung des Acetons äußerst labil (1,8,4- und 5-Amidonaphtolsulfosäure z. B. kondensieren sich, im Gegensatz zur entsprechenden Diamidosäure, überhaupt nicht mit Aceton). Es folgt also auch dessen Abspaltung, so daß für die Darstellung der 1,8,4-Amidonaphtolsulfosäure aus der Aceton-1,8,4 (= 5)-Diamidosäure das folgende, teilweise allerdings noch hypothetische Schema in Betracht käme:



Es sei nebenbei erwähnt, daß gerade eine derartige Spekulation (nämlich Festlegung der reaktionsfähigeren Amidogruppe in (1) und dadurch Sicherung dieser Amidogruppe vor dem Angriff des Bisulfits) mich bei meinen Versuchen, aus der 1,8,4-Diamidosäure nach Belieben sowohl die 1,8,5- als auch die 1,8,4-Amidonaphtolsulfosäure zu erzielen, geleitet hatte. Nur die theoretische Begründung dieses erhofften und tatsächlich herbeigeführten Reaktionsverlaufs bietet deshalb einige Schwierigkeiten, weil zunächst nicht recht ersichtlich ist, warum die Aceton-Diamidosäure mit ihrer wahrscheinlich symmetrischen Konfiguration (II), die vor allem aus ihrem oben erwähnten Verhalten gegen Diazoverbindungen zu folgern ist, anders gegen Bisulfit zu reagieren vermag als die ebenso

symmetrisch konstituierte Diamidosäure selbst. Es ist übrigens anzunehmen, daß jedes andere Mittel, welches geeignet ist, die an sich, infolge der paraständigen Sulfogruppe, reaktionsfähigere Amidogruppe in (1) festzulegen oder zu binden, den gleichen Effekt, nämlich die Umwandlung der Amidogruppe in (8) bei der nachfolgenden Behandlung der Sulfosäure mit Bisulfit zur Folge haben wird. Darüber gedenke ich später zu berichten.

Außer dem 1,5- und 1,8-Naphtylendiamin und ihren Sulfosäuren kommen z. Z. andere direkt zugängliche Isomere technisch nicht in Betracht, infolgedessen auch nicht ihre Umwandlung in die entsprechenden Amidonaphtole mittelst der Sulfitreaktion.

Was die Überführung der Amidonaphtole und ihrer Derivate in Dioxynaphtaline anlangt, so liegen auch hier wieder einzelne Fälle vor, in denen die Sulfit-Methode gegenüber den bisherigen Darstellungsweisen Vorteile bietet. Zwar wird man das 1,5-Dioxynaphtalin statt aus 1,5-Amidonaphtol zweckmäßiger aus der 1,5-Naphtalindisulfosäure und das 1,8-Dioxynaphtalin notwendigerweise (vgl. 1. Mitteilung S. 61) aus der 1,8-Naphtolsulfosäure durch Verschmelzen der Sulfogruppen gewinnen. Wenn es sich aber um die Darstellung von Dioxynaphtalinsulfosäuren (z. B. der 1,8,4-Säure) handelt, verdient die Sulfitmethode vielfach den Vorzug. Über die auffällige Verschiedenheit im Verhalten der beiden isomeren Periamidonaphtolsulfosäuren 1,8,4 und 1,8,5 gegenüber Bisulfit vgl. die Angaben der 1. Mitteilung, S. 61 flg.

Über die technische Anwendung der 1. Sulfitreaktion auf die Amine der Benzolreihe ist wenig zu sagen. Die Monamine reagieren praktisch gesprochen überhaupt nicht, und bei den m-Diaminen, die, wie vor allem z. B. m-Phenylendiamin, verhältnismäßig leicht reagieren — m-Toluylendiamin reagiert schon merklich schwerer — verläuft die Reaktion nicht einheitlich genug, um die Anwendung der Sulfitreaktion den bisher bekannten Verfahren gegenüber als besonders vorteilhaft erscheinen zu lassen.

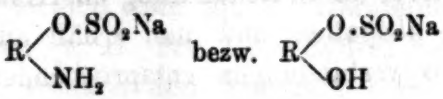
2. Die Reaktion R.OH —→ R.O.SO_2Na.

Wenden wir uns nunmehr den Schwefligsäureestern zu, die, wie die drei eingangs aufgestellten Schemata erkennen lassen, sowohl aus Aminen ($R.NH_2$), als auch aus Phenolen (R.OH) erhalten werden können, so liegt ihre Hauptbedeutung bekanntlich in der vermittelnden Rolle, die sie als Zwischenprodukte einerseits auf dem Wege von den Aminen zu den Phenolen, anderseits von den Phenolen zu den Aminen spielen.

Man kann sie aber auch noch zu anderen Zwecken benutzen. Insbesondere lassen sich diejenigen Schwefligsäureester, die noch eine primäre Amidogruppe enthalten ($H_2N.\overset{II}{R}.O.SO_2Na$) in eigenartiger Weise verwenden auf Grund der schon früher mitgeteilten Tatsache, daß trotz der Gegenwart der Schwefligsäureestergruppe (SO_2 und HNO_2 reagieren im freien Zustande bekanntlich sehr lebhaft mit einander) diese Amidogruppen in normaler Weise diazotierbar sind, und daß die durch Diazotierung erhaltenen Diazoschwefligsäureester (z. B. $Cl.N_2.\overset{II}{R}.O.SO_2Na$) mit den üblichen Azokomponenten Farbstoffe zu liefern befähigt sind. Nach vollzogener Kombination läßt sich, in gleicher Weise wie bei den gewöhnlichen Schwefligsäureestern, durch Behandlung mit Alkali die Schwefligsäureestergruppe abspalten, und man erhält auf diesem Wege die den Amidooxyverbindungen entsprechenden Azofarbstoffe nach dem Schema: $Cl.N_2.\overset{II}{R}.O.SO_2Na$ —→ $X.N_2.\overset{II}{R}.O.SO_2Na$ —→ $X.N_2.\overset{II}{R}.OH$. Der Vorteil, der durch dieses scheinbar umständlichere Verfahren erzielt wird, ist ein doppelter: 1. lassen sich die Amidooxyschwefligsäureester besser diazotieren, und zwar besonders deshalb, weil die durch SO_2 veresterte Hydroxylgruppe gegen salpetrige Säure ganz erheblich weniger reaktionsfähig und daher auch gegen einen etwaigen Überschuß viel weniger empfindlich ist; 2. sind die nach der Kuppelung entstehenden Azofarbstoffe infolge der in ihnen enthaltenen Schwefligsäureestergruppe viel leichter löslich, als die ihnen entsprechenden Azofarbstoffe aus den Amidooxyverbindungen selbst (vgl. hierzu die Bemerkungen auf S. 63 der 1. Mitteilung). Es lassen sich daher mittels der amidierten Schwefligsäureester Azofarbstoffe herstellen, die auch dann,

wenn sie überhaupt keine Sulfogruppe besitzen, eine vollkommen genügende Wasserlöslichkeit aufweisen, um sich ohne Schwierigkeit ausfärben zu lassen. Auf der Faser aber (am besten durch oxydative Spaltung) ihrer Estergruppe beraubt, gehen sie in die wesentlich schwerer löslichen SO_2-freien Farbstoffe über, die im Vergleich mit den sulfierten Produkten eine erhöhte Echtheit gegenüber Seife und Walke besitzen. Gemäß den hier angedeuteten Reaktionen lassen sich nicht nur Mono-, sondern auch Dis- und Polyazofarbstoffe mit Schwefligsäureestergruppen darstellen. Bezüglich näherer experimenteller Einzelheiten verweise ich auf das D. P. 120690.

Eine andere Möglichkeit, von den Schwefligsäureestern Gebrauch zu machen, besteht darin, daß man sie nicht, wie oben gezeigt, als Diazo-, sondern als Azokomponenten benutzt, d. h. sie mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen kuppelt. Hierzu sind freilich nur solche Ester befähigt, die außer der Estergruppe noch eine freie auxochrome Gruppe (OH, NH_2 usw.) besitzen, da die mittels SO_2 veresterten Hydroxylgruppen, wie schon früher (s. S. 64, 1. Mitt.) auseinandergesetzt, sich gegen Diazoverbindungen gänzlich inaktiv verhalten. Diese Inaktivierung, die sich auch bei den Schwefligsäureestern der Amidooxy- und Dioxyverbindungen vom Typus



durch deren merklich verminderte Kombinationsfähigkeit bemerkbar macht, bedeutet an sich in der Regel keinen Vorteil, kann aber dennoch insofern von Interesse sein, als sie ein Mittel an die Hand gibt, die Kombination zu beeinflussen, d. h. die Stelle zu bestimmen, an der die Diazoverbindung in das Molekül des Esterderivates eingreifen soll. Eine derartige Beeinflussung hat dann große Wichtigkeit, wenn es sich um die Gewinnung isomerer Produkte handelt oder um die Feststellung, an welcher Stelle in einem bestimmten Falle die Diazogruppe eingegriffen hat.

Ein Beispiel der ersteren Art ist die 1,8,4-Dioxynaphtalinsulfosäure, die — zur Bildung primärer Disazofarbstoffe befähigt — zwar an zwei Orten, der 2. und 7. Stellung, den Eingriff der Diazogruppe zuläßt, aber dennoch bei der Kuppe-

lung mit nur 1 Mol. einer Diazoverbindung fast ausschließlich solche Farbstoffe zu bilden scheint, die die Azogruppe in 2-Stellung enthalten, wie z. B. das Bayersche Azofuchsin B und G. Nun entsteht, wie bereits früher erwähnt, bei der Einwirkung von Bisulfit auf die 1,8,4-Amidonaphtolsulfosäure der Schwefligsäureester der 1,8,4-Dioxynaphtalinsulfosäure, der den SO_2-Rest in der 1-Stellung trägt. Infolgedessen ist der Diazogruppe der Eingriff in die 2-Stellung verwehrt. Sie ist also gezwungen, in die 7-Stellung einzutreten, was die Entstehung isomerer, auf gewöhnlichem Wege aus der 1,8,4-Säure nicht erhältlicher Farbstoffe zur Folge hat. Ein Beispiel der anderen Art ist das Cassellasche Lanacylblau, das gemäß dem D. P. 95190 dadurch erhalten wird, daß man die 1,8,3,6-Amidonaphtoldisulfosäure (H-Säure) diazotiert und mit 1,5-Amidonaphtol kombiniert. In der Patentschrift ist angegeben, daß die Kuppelung in saurer oder neutraler Lösung erfolgen soll. Es läge meines Erachtens nahe anzunehmen, daß die Diazogruppe unter diesen Umständen in der 2-Stellung, d. h. in o-Stellung zur Amidogruppe eingreift. Es ist aber sowohl in den bekannten Tabellen von Schultz-Julius, als auch in einem kürzlich erschienenen Buch von Pauli, S. 46, dem Lanacylblau eine Konstitution zuerteilt worden, die voraussetzt, daß die Diazogruppe in 6-Stellung, also in o-Stellung zum Hydroxyl eingegriffen hat. Obwohl ich vermute, daß gewichtige Gründe die eben genannten Forscher zur Aufstellung ihrer Formeln veranlaßt haben, so scheint mir die isomere Formel an und für sich näherliegend. Jedenfalls bietet der 1,5-Amidonaphtolschwefligsäureester,

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH_2\\O.SO_2Na\end{cases},$$

der nur in o-Stellung zur Amidogruppe zu kuppeln vermag, die Möglichkeit, diese Frage mit Sicherheit zu entscheiden.

3. Die dritte Reaktion

$$R.OH \longrightarrow R.O.SO_2Na \longrightarrow R.NH_2.$$

Ein weites Gebiet wichtiger Anwendungen wird von der dritten der Sulfitreaktionen beherrscht, welche die Überführung von Hydroxyl- in Amidoverbindungen bezweckt. Auch hier

sind es wieder die Naphtalinabkömmlinge, die vornehmlich in Betracht kommen, und wiederum liegen die Verhältnisse wesentlich verschieden für die α-Amidoverbindungen einerseits, die β-Derivate anderseits. Insbesondere für die letzteren bedeutet die Methode der Amidierung in Gegenwart von Sulfit einen ganz erheblichen technischen Fortschritt. Bei der praktischen Ausführung des Verfahrens ist es von den besonderen Umständen des Falles abhängig, in welchem Stadium der Verarbeitung von Ausgangsmaterialien man von dieser Reaktion Gebrauch macht. Wählen wir als Beispiel die 2,8-Amidonaphtol-6-sulfosäure, so ist technisch folgendes Verfahren zu ihrer Gewinnung denkbar: β-Naphtol → β-Naphtol-6,8-disulfosäure → 2,8-Dioxynaphtalin-6-sulfosäure → 2-Amido-8-oxynaphtalin-6-sulfosäure (vgl. 1. Mitt., S. 76). Es kann die Amidierung aber auch in einem früheren Stadium der Fabrikation vorgenommen werden, etwa schon beim β-Naphtol, also: β-Naphtol → β-Naphtylamin → β-Naphtylamin-6,8-Disulfosäure → 2,8,6-Amidonaphtolsulfosäure. Hierbei ist zu bemerken, daß die Sulfierung des β-Naphtylamins viel weniger glatt eine 6,8-Disulfosäure liefert als dieselbe Operation beim β-Naphtol. Das hat aber nicht nur eine unmittelbare Verminderung der Ausbeute, sondern auch Schwierigkeiten bei der Trennung zur Folge. Vollzieht man die Amidierung hingegen an der β-Naphtoldisulfosäure, so erhält man eine einheitliche β-Naphtylamindisulfosäure, die sich bekanntlich leicht zur 2,8,6-Amidonaphtolsulfosäure („γ-Säure") verschmelzen läßt. In die engere Wahl kämen technisch also nur die beiden Möglichkeiten, Verschmelzung der β-Naphtol-6,8-disulfosäure und Amidierung oder Amidierung der β-Naphtoldisulfosäure und Verschmelzung. Ähnliche Fragen bezüglich der Amidierung würden sich ergeben bei der Darstellung von 1,5,7- und 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure, falls man für diese beiden technisch wichtigen Säuren als Ausgangsmaterialien die 1,5,7- (= 1,3,5-) und 2,5,7- (= 1,3,6-) Naphtalintrisulfosäure heranzuziehen gedächte. Hingegen steht es wesentlich anders um die schon öfter erwähnte 1,8,4- bezw. 1,8,5-Amidonaphtolsulfosäure. Für sie kommt die 1,8,4 (= 5)-Dioxynaphtalinsulfosäure als Ausgangsmaterial nicht in Betracht (sondern umgekehrt), und selbst wenn dies der Fall wäre, so stände

einer Ausnutzung dieser Möglichkeit der bekannte Umstand entgegen, daß hier eine einigermaßen glatte Addition auch nur eines Moleküls NH_3 mittels der Sulfitmethode nicht gelingt.

Die technisch bedeutsame Überführung des β-Naphtols in β-Naphtylamin habe ich bereits beschrieben. Von den Sulfosäuren des β-Naphtols (bezw. Naphtylamins) wäre zu erwähnen zunächst die 2,1-Säure. Dieselbe ist bekanntlich bei höheren Temperaturen wenig beständig, indem sie unter Abspaltung ihrer Sulfogruppe in β-Naphtol übergeht. Dieser Umstand erschwerte bisher auch die Umwandlung dieser Säure in die entsprechende Amidosulfosäure, wie sie z. B. im D. P. 74688 beschrieben ist. Es entsteht bei den zur Amidierung nach dem alten Verfahren erforderlichen Temperaturen von über 200° in reichlicher Menge β-Naphtylamin und wohl auch Dinaphtylamin. Der Anwendung meines Sulfitverfahrens ist es nun in hohem Maße förderlich, daß weit niedrigere Temperaturen, die erheblich unterhalb der Zersetzungstemperatur liegen, für die Amidierung ausreichen. Interessant ist dieses Verhalten der 2,1-Naphtolsulfosäure, besonders wenn man das entgegengesetzte Verhalten der isomeren 1,2-Naphtolsulfosäure damit vergleicht, die, wie schon früher erwähnt, mittels der Sulfitmethode nicht amidiert werden kann. Derartige, nicht nur graduelle Unterschiede in den Eigenschaften zweier isomerer Säuren, für die eine ausreichende Erklärung zu geben schwer fallen dürfte, sind bei den Sulfitreaktionen mehrfach zu beobachten und finden ein allerdings unvollkommenes Analogon vielleicht im Verhalten gewisser Naphtol- und Naphtylaminabkömmlinge gegen Diazoverbindungen.

Was die 2,6-Naphtylaminsulfosäure anlangt, so wird dieselbe wohl ungefähr gleich gut aus β-Naphtylamin durch Sulfieren oder aus 2,6-Naphtolsulfosäure durch Amidieren erhalten. Die Anwendung des Sulfitverfahrens ist höchstens vielleicht vorzuziehen, wenn es sich um besonders reine Brönnersäure handelt, da es leichter ist, durch Sulfierung des β-Naphtols einheitliche 2,6-Sulfosäure zu erhalten als durch Sulfierung des β-Naphtylamins. Für die 2,7-Naphtylaminsulfosäure kommt praktisch nur die Amidierung in Betracht, da eine andere direkte Methode, die eine glatte Darstellung der Amidosäure, frei von Isomeren, gestattete, nicht bekannt

ist. Mit der 2,8-Naphtylaminsulfosäure verhält es sich ähnlich wie mit der isomeren 2,6-Verbindung. Zwar läßt sich auch jene Säure durch Sulfieren von β-Naphtylamin bei niedriger Temperatur leicht darstellen, jedoch nicht frei von der isomeren 2,5-Säure, von der sie sich nur auf umständliche Weise trennen läßt. Auf der anderen Seite gelingt es bei einiger Vorsicht (niedrige Temperatur und kurze Dauer), die Sulfierung des β-Naphtols so zu leiten, daß sich ganz vorwiegend die 2,8-Naphtolsulfosäure, die sog. „Croceïnsäure" bildet, die mittels der Sulfitmethode leicht in die Amidosäure überführbar ist. Von den β-Naphtylamindisulfosäuren kommen technisch nur die 2,3,6-, 2,5,7- und vor allem die 2,6,8-Disulfosäure in Betracht. Von diesen drei ist die 2,3,6-Säure bisher von untergeordneter Bedeutung geblieben, weil die aus ihr erhältliche 2,3,6-Amidonaphtolsulfosäure, wohl wegen ihres hohen Preises, nur in vereinzelten Fällen Anwendung gefunden hat. Anders ist es mit der 2,5,7- und 2,6,8-Disulfosäure, die als Zwischenprodukte für die 2,5,7- und 2,8,6-Amidonaphtolsulfosäure zu großer Wichtigkeit gelangt sind. Bezüglich ihrer Darstellung unterscheiden sich die beiden jedoch insofern, als die 2,5,7-Säure bisher nicht aus der entsprechenden Hydroxylverbindung technisch gewonnen wird, sondern durch Sulfieren der 2,1- oder der 2,5- oder der 2,7-Naphtylaminsulfosäure. Somit bleibt als wichtigster Fall die schon oben erwähnte 2,6,8-Naphtoldisulfosäure. Man führt die Amidierung, ähnlich wie beim β-Naphtol beschrieben, zweckmäßig bei Temperaturen über 100° und im geschlossenen Gefäße aus. Dabei zeigt es sich übrigens, daß die 2,6,8-Säure erheblich leichter in das Amidoderivat überführbar ist als die isomere 2,3,6-Säure. Bei dieser übt offenbar die orthoständige Sulfogruppe in 3-Stellung einen verzögernden Einfluß auf die Amidierung der Hydroxylgruppe aus.

Für die Überführung von Dioxynaphtalinen in Amidonaphtole und Naphtylendiamine habe ich früher bereits Beispiele angeführt. In der Technik spielen diese Verbindungen im Gegensatz zu den Mono- und Disulfosäuren eine untergeordnete Rolle. Auch in der Benzolreihe dürfte die dritte Methode nur in seltenen Fällen Anwendung finden, da Verbindungen wie m-Amidophenol oder m-Phenylendiamin be-

quemer wohl auf dem bisherigen Wege (aus Metanilsäure bezw. m-Dinitrobenzol) darstellbar sind.

B) Erweiterungen der Sulfitreaktionen.

Eine interessante Erweiterung lassen nun, wie ich gefunden habe (vgl. auch das D. P. 121683), die von mir besprochenen drei Reaktionen zu, insofern als sie nicht nur für die Umwandlung bezw. Darstellung der primären, sondern auch der mono- und dialkylierten Amine zur Anwendung gelangen können. Es ist also das auf S. 65 meiner 1. Mitteilung gegebene Schema zu erweitern und zu ersetzen durch das allgemeinere:

$$R.N\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix} \underset{+\,NHR_1R_2}{\overset{+\,\text{Bisulfit}}{\rightleftharpoons}} R.O.SO_2Na \underset{+\,\text{Bisulfit}}{\overset{+\,\text{Alkali}}{\rightleftharpoons}} R.OH,$$

in welchem R ein aromatisches Radikal, R_1 und R_2 hingegen ein Alkyl oder Wasserstoff bedeuten, oder in Worten ausgedrückt: 1. primäre, sowie mono- und dialkylierte aromatische Amine lassen sich durch Behandeln mit Bisulfit in Schwefligsäureester und durch nachfolgende Behandlung mit Alkalien in die entsprechenden Hydroxylverbindungen umwandeln; 2. aromatische Hydroxylverbindungen lassen sich durch Behandeln mit Bisulfit in Schwefligsäureester und durch weitere Einwirkung von Ammoniak, primären oder sekundären Aminen der Fettreihe in primäre bezw. mono- oder dialkylierte Amine überführen.

Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich bei der Umwandlung bezw. Darstellung alkylierter Amine ganz analog wie dies für die primären Amine in meiner 1. Mitteilung beschrieben worden ist. Auch unterliegt diese Methode den gleichen Ausnahmen, z. B. bezüglich der Stellung der Sulfogruppen, wie sie früher bereits erwähnt wurden.

Bei der Überführung von mono- und dialkylierten Aminen in Schwefligsäureester bezw. Hydroxylverbindungen verfährt man — zunächst ganz allgemein gesprochen — in der Weise, daß man die Amidoverbindung mit Bisulfit erhitzt, bis sie im Reaktionsgemisch nicht mehr nachweisbar ist. Die Nitritprobe (vgl. 1. Mitt., S. 80) ist hierbei natürlich nicht anwend-

bar, wohl aber läßt sich die Verschiedenheit des Kombinationsvermögens und der event. gebildeten Farbstoffe für die Erkenntnis des Reaktionsverlaufs heranziehen. Die Menge des zur „Umkochung" erforderlichen Bisulfits kann man durch einige Vorversuche für jeden einzelnen Fall leicht ermitteln, ebenso auch die zweckmäßigste Temperatur (ob Wasserbad oder Rückflußkühler). Auffällig ist die Tatsache, daß die Abspaltung des mono- oder dialkylierten Amins vielfach sehr leicht erfolgt, leichter sogar wie die des Ammoniaks.

Die umgekehrte Erscheinung hingegen beobachtet man, wenn es sich um die Addition der aliphatischen Amine an einen Oxykörper handelt. Hierbei läßt sich in einzelnen Fällen, gegenüber der Anwendung von Ammoniak, eine Erschwerung der Reaktion feststellen, so daß z. B. bei der Kondensation von Monomethylamin mit der 1,4-Naphtolsulfosäure, behufs Beschleunigung der Operation, die Anwendung von Temperaturen über 100° — 125° bis 150° — sich als zweckmäßig empfiehlt, während bekanntlich Ammoniak schon bei 90° sehr energisch reagiert (s. 1. Mitt., S. 67).

Die meist schwierige Beschaffung der aliphatischen Amine bezw. ihr hoher Preis wird es mit sich bringen, daß man bei der Darstellung der mono- und dialkylierten aromatischen Amine aus den entsprechenden Hydroxylverbindungen von einer durch das obige Schema angedeuteten und bereits in der 1. Mitteilung näher erläuterten Möglichkeit Gebrauch macht, indem man nämlich aus der Hydroxylverbindung zunächst den Schwefligsäureester darstellt, alsdann das überschüssige Bisulfit, z. B. durch Zersetzen mit Mineralsäure, entfernt und nun, durch Erhitzen mit dem aliphatischen Amin, das alkylierte aromatische Amin erzeugt. Wenn es sich z. B. um die Darstellung der Monomethyl-1,4-Naphtylaminsulfosäure handelt, so kann man folgendermaßen verfahren: Entweder man erhitzt 1 Mol. 1,4-Naphtolsulfosäure mit 1 Mol. Methylaminsulfit ($[NH_3.CH_3]_2SO_3$) und 1 Mol. Monomethylamin ($NH_2.CH_3$) nebst einem geringen Überschuß im geschlossenen Gefäß bei 125°—150°, so lange, bis die 1,4-Naphtolsulfosäure verschwunden ist, oder man stellt sich zunächst durch Erhitzen der 1,4-Naphtolsulfosäure mit viel überschüssigem Bisulfit (s. 1. Mitt., S. 85) den 1,4-Naphtolsulfosäure-Schwefligsäure-

ester dar, zersetzt durch Zugabe von Mineralsäure das überschüssige Bisulfit, kocht die SO_2 weg und versetzt die nun erhaltene Lösung mit Methylamin, worauf beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß das gewünschte Endprodukt entsteht. Allerdings sind auch in diesem Falle 2 Mol. Monomethylamin erforderlich, um die Reaktion nach der Gleichung

$$C_{10}H_6\begin{matrix}O.SO_2Na\\SO_3Na\end{matrix} + 2NH_2.CH_3 \longrightarrow C_{10}H_6\begin{matrix}NH.CH_3\\SO_3Na\end{matrix} + Na(NH_3.CH_3)SO_3$$

vor sich gehen zu lassen. Man spart aber immerhin 1 Mol. Monomethylamin gegenüber dem anderen Verfahren, das nach der Gleichung

$$C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\SO_3Na\end{matrix} + (NH_3.CH_3)_2SO_3 + NH_2.CH_3$$

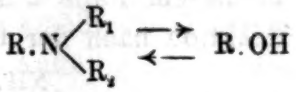
$$\longrightarrow C_{10}H_6\begin{matrix}NH.CH_3\\SO_3Na\end{matrix} + (NH_3.CH_3)_2SO_3 + H_2O$$

verläuft. In beiden Fällen läßt sich das überschüssig angewandte Methylamin, da es leicht flüchtig ist, durch Behandeln des Reaktionsproduktes mit Alkali wiedergewinnen, geht selbstverständlich also nicht verloren. Das an zweiter Stelle erwähnte Verfahren (über den isolierten Schwefligsäureester) ist natürlich nur in solchen Fällen anwendbar, in denen der Schwefligsäureester leicht und in reichlicher Ausbeute aus der Hydroxylverbindung und Bisulfit entsteht, wie dies ja bei der 1,4-Naphtolsulfosäure zutrifft. Eine völlige Umwandlung in den Ester ist übrigens, wie leicht ersichtlich, für eine glatte Überführung in die Amidoverbindung gar nicht einmal erforderlich, da der nicht esterifizierte Rest der Hydroxylverbindung durch das in der Reaktion entstehende $Na(NH_3.CH_3)SO_3$ (s. o.), das, gemäß der Gleichung $2Na(NH_3.CH_3)SO_3 = Na_2SO_3 + (NH_3.CH_3)_2SO_3$, wie Methylaminsulfit wirkt, nachträglich esterifiziert und alsdann durch das noch vorhandene freie Methylamin in das Endprodukt übergeführt wird.

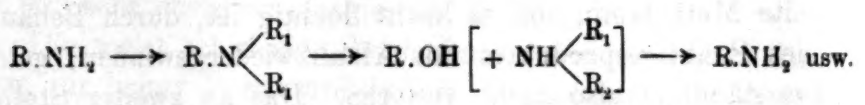
Darstellung aliphatischer Amine mittels der Sulfitreaktionen.

Zum Schluß noch einige Darlegungen über weitere Untersuchungen, die zum Teil schon von mir begonnen, zum Teil

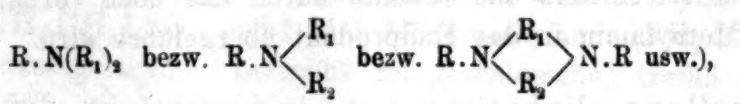
in Aussicht genommen sind. Es liegt auf der Hand, daß die Bedeutung der Sulfitreaktionen mit der Möglichkeit, durch Vermittlung der Schwefligsäureester die unendliche Fülle der durch das Symbol



angedeuteten chemischen Prozesse auszuführen, nicht erschöpft ist. Ihre Bedeutung erstreckt sich noch nach ganz anderen Richtungen. Insbesondere möchte ich darauf hinweisen, daß durch die Sulfitmethoden ein Mittel an die Hand gegeben ist für die Darstellung von primären und sekundären aliphatischen Aminen, Diaminen usw. Man verfährt in der Weise, daß man ein aromatisches Amin alkyliert, mittels Bisulfit das entsprechende Alkylamin abspaltet, die daneben entstandene Hydroxylverbindung mittels Ammonsulfit wieder amidiert, alsdann alkyliert usw. nach dem Schema



Auf diese Weise kann man mittels einer bestimmten Menge eines aromatischen Radikals, das einem Kreisprozeß unterworfen wird, unbegrenzte Mengen aliphatischer Amine gewinnen. Die Bedingungen, deren Erfüllung dieses Verfahren zu einem für präparative Zwecke sehr wohl brauchbaren machen würde, sind vor allem folgende: 1. muß die Amidoverbindung ($R.NH_2$) sich leicht alkylieren lassen, und zwar quantitativ je nach Belieben, sowohl zum sekundären Amin ($R.NH.R_1$) oder Diamin (z. B. $R.NH.\overset{II}{R_1}.NH.R$), als auch zum, ev. gemischten, tertiären Amin oder Diamin



2. muß das aliphatische Amin $NH_2.R_1$ bezw. $NH(R_1)_2$ usw. sich leicht abspalten lassen und 3. muß die Hydroxylverbindung R.OH sich mittels der Sulfitreaktion leicht wieder zur

Amidoverbindung $R.NH_2$ amidieren lassen. Den unter 2. und 3. genannten Bedingungen entspricht die 1,4-Naphtylamin- bezw. Naphtolsulfosäure infolge ihrer großen Reaktionsfähigkeit in durchaus genügendem Maße. Ein Punkt hingegen, der noch der weiteren Bearbeitung bedarf, ist der in 1. angedeutete. Es ist eine bekannte Schwierigkeit, die Alkylierung von Aminen so zu leiten, daß einheitliche mono- oder dialkylierte Produkte entstehen. Es ergibt sich hieraus die Notwendigkeit, entweder nach einer Verbesserung der Alkylierungsmethoden zu trachten oder aber — und auf diese Möglichkeit möchte ich hier besonders hinweisen — die Ausführung der Sulfitmethode so zu gestalten, daß sich mit ihrer Hilfe gleichzeitig eine sichere Trennung der primären und sekundären Amine bewerkstelligen läßt. Das wird sich nach meinen bisherigen Beobachtungen dadurch erreichen lassen, daß man in der richtigen Weise von der verschiedenen Reaktionsfähigkeit der alkylierten Amine $R.NH.R_1$ bezw. $R.N(R_1)_2$ usw. gegenüber Sulfiten Gebrauch macht. Es dürfte in der Regel nicht schwer sein, eine Temperatur ausfindig zu machen, bei welcher zum Beispiel das tertiäre Amin $R.N(R_1)_2$ mit Bisulfit unter Abspaltung von $NH(R_1)_2$ reagiert, während bei der gleichen Temperatur das sekundäre Amin $R.NH.R_1$ unverändert bleibt — oder umgekehrt. In solchen Fällen, in denen auf die eben angedeutete Weise eine Trennung der aliphatischen Amine $NH_2.R_1$ und $NH(R_1)_2$ sich als schwer durchführbar erweisen sollte, bietet sich als weitere Möglichkeit das folgende, etwas umständlichere Verfahren: Zunächst gemeinsame Abspaltung von $NH_2.R_1$ und $NH(R_1)_2$ mittels Bisulfit, alsdann Addition des einen von beiden mittels Sulfit bei der ihm entsprechenden Temperatur, Entfernung des nicht addierten Amins — falls es genügend flüchtig ist — durch Destillation mit verdünntem Alkali oder Abscheidung des alkylierten aromatischen Amins, etwa auf Grund seiner Schwerlöslichkeit usw., und schließlich Abtrennung des addierten Amins mittels Bisulfit, frei vom früheren Begleiter. Ein solches Verfahren gründet sich auf den schon oben erwähnten Umstand, daß manche Amine sich zwar leicht, unter 100°, abspalten, aber nur schwierig, selbst über 100°, addieren lassen. Die Ausführung der Trennung kann durch passende

Wahl der Hydroxylverbindung erleichtert werden. Versuche über diese Art der Trennung von aliphatischen Aminen sind bereits im Gange, und es besteht die Absicht, diese Methode, falls sie sich für diesen Zweck bewährt, zu benutzen, insbesondere zur Trennung derjenigen Amidoverbindungen, die bei der Spaltung von Eiweißkörpern und verwandten Substanzen entstehen und die infolge der neueren Untersuchungen E. Fischers und Anderer ein lebhaftes Interesse beanspruchen.

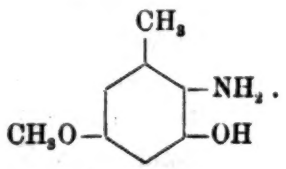
Dresden, den 19. Juli 1904.

Über ein Oxydationsprodukt des Amidoorcinmonomethyläthers, $C_6H_2(\overset{1}{O}H)(\overset{2}{N}H_2)(\overset{3}{C}H_3)(\overset{5}{O}CH_3)$;

von

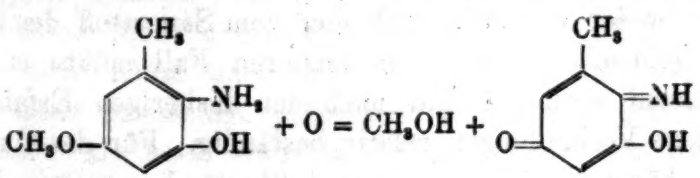
Ferd. Henrich und F. Schierenberg.

Das Nitrosoorcin besitzt so stark saure Eigenschaften, daß es sich wie eine Säure mit methylalkoholischer Salzsäure esterifizieren und in einen Monomethyläther verwandeln läßt. Durch Reduktion dieses Esterifizierungsproduktes erhält man einen Methyläther des β-Amidoorcins, dem nach den Untersuchungen des einen von uns und G. Nachtigall[1]) folgende Konstitutionsformel zukommen muß:

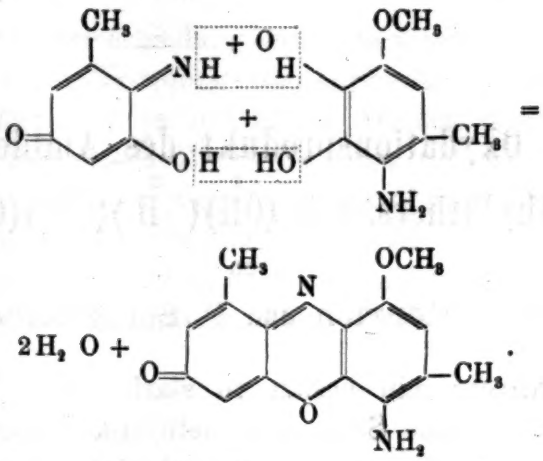


Bereits vor sieben Jahren hat der eine von uns durch Oxydation dieses Amidoorcinmonomethyläthers in alkalischer Lösung einen intensiv rot gefärbten Körper erhalten, den er als ein Phenoxazinderivat ansprach.[2]) Diese Anschauung erscheint uns auch heute noch als die beste und steht mit den zu beschreibenden Derivaten in bester Übereinstimmung. Die Untersuchung ist noch nicht völlig abgeschlossen, sie muß indessen durch den Weggang des einen von uns eine Unterbrechung erleiden.

Auf Grund der neuen Formel für den Amidoorcinmonomethyläther interpretieren wir den Oxydationsverlauf wie folgt:



[1]) Ber. **36**, 891.
[2]) Das. **30**, 1107 (1897).



Für die Auffassung des Oxydationsproduktes als Phenoxazinderivat spricht außer der chemischen Zusammensetzung seine Empfindlichkeit gegen Alkali. Erwärmt man es mit alkoholischem Alkali, so wird es unter Dunkelbraunfärbung zersetzt. Wie nach obiger Formel zu erwarten war, zeigt der Körper basische Eigenschaften. In warmer konzentrierter Salzsäure löst er sich auf. Nach einiger Zeit scheiden sich aus dieser Lösung hellrote glänzende Kriställchen ab. Beim Absaugen erleiden diese bald eine Veränderung, indem die rote Farbe zusehends verschwindet und einer intensiv dunkelgrünen Platz macht, die nun beständig ist. Die Analyse dieses grünen Körpers stimmt auf ein Monochlorhydrat des Phenoxazinkörpers und damit liegt die Vermutung nahe, daß die unbeständigen hellroten Kriställchen ein Dichlorhydrat darstellten, das nur bei einem Überschuß von konzentrierter Salzsäure zu existieren vermag.

Bei den neueren Ansichten über die basische Natur des Sauerstoffs erhebt sich nun die Frage nach der Konstitution jener Chlorhydrate. Ein Molekül Salzsäure wird man unbedingt der Amidogruppe zuerteilen müssen. Das zweite kann dann entweder vom Stickstoff oder vom Sauerstoff des Oxazinringes gefesselt werden. Im letzteren Fall müßte ein Oxoniumchlorid vorliegen und nach den bisherigen Erfahrungen sind diese Verbindungen relativ beständig. Für das Oxoniumchlorid käme deshalb nur das luftbeständige grüne Einwirkungsprodukt von Salzsäure auf den Phenoxazinkörper in Frage. Im hellroten Dichlorhydrat wäre dann noch ein zweites

Molekül Salzsäure an die Amidogruppe gebunden, allein dieses zweite Molekül wäre so lose gebunden, daß es schon beim Stehen an der Luft leicht Salzsäure verliert. Wird nun ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch die Acetylgruppe ersetzt, so kann man unter diesen Voraussetzungen annehmen, daß die Amidogruppe ihre basischen Eigenschaften völlig verliert und das Monoacetylderivat des Phenoxazinkörpers könnte nur noch ein Oxoniumsalz bilden, von dem man in Anbetracht der geringen Veränderung im Molekül voraussetzen kann, daß es von ähnlicher Farbe ist wie das beständige Einwirkungsprodukt von Salzsäure auf den Phenoxazinkörper, also von grüner Farbe. Der Acetylphenoxazinkörper bildet aber kein grünes, sondern ein orangegelbes Chlorhydrat. Aus diesem Grunde glauben wir, daß in dem beständigen grünen salzsauren Salz des Phenoxazinkörpers die Salzsäure mit der Amidogruppe verbunden ist. Es sollen indessen noch weitere Anhaltspunkte für diese Annahme gesucht werden. — Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure geht der Phenoxazinkörper in das sehr unbeständige Dichlorhydrat einer Dihydroverbindung über. Wird das Reduktionsprodukt mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid acetyliert, so entsteht eine Triacetylverbindung vom Schmelzp. 165°—167°. Führt man aber die Reduktion und Acetylierung nicht nacheinander, sondern gleichzeitig aus, indem man mit Zinkstaub und einem Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid reduziert, so bildet sich ein Diacetyldihydroderivat vom Schmelzp. 210°—211°.

Oxydation des Methyläthers des Amidoorcins.

Ein Grammmolekül des salzsauren Amidoorcinmonomethyläthers wurde in der zehnfachen Menge Wasser gelöst, mit 2 Mol. Ätzkali versetzt und eine Woche lang Luft durch die Flüssigkeit geleitet. Es schieden sich rötliche Flocken aus, während eine dunkel gefärbte Mutterlauge zurückblieb. Letztere wurde nicht näher untersucht, der rote Körper aber wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Benzol so lange extrahiert, als noch etwas in Lösung ging. Der hellorange gefärbte Rückstand bestand hauptsächlich aus anorganischem Material und wurde bisher noch nicht untersucht. Aus der Benzollösung schied sich die Verbindung in roten, filzartig

verwachsenen Nädelchen aus, die wir im theoretischen Teil als Phenoxazinkörper bezeichnet haben. Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmelzen sie bei 256°—260° (unkorr.). Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Essigäther, Eisessig und Chloroform, leichter in heißem Essigäther, Benzol und Eisessig, aus deren Lösungen sie beim Erkalten auskristallisiert. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt die Verbindung mit violetter Farbe auf. Beim Verdünnen mit Wasser schlägt die Färbung in Rot um und es scheiden sich Flocken ab. Vermutlich wird zuerst ein Salz gebildet, das sich später wieder mit Wasser zersetzt. Auch konzentrierte Salzsäure löst mit intensiv dunkelorangegelber Farbe und scheidet dabei ein Chlorhydrat ab, von dem später die Rede sein wird. Versetzt man die etwas verdünnte Lösung in konzentrierter Salzsäure mit einer Lösung von Natriumnitrit, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv blau. Bald aber verschwindet die blaue Farbe unter Gasentwicklung und es scheiden sich bräunlichrote Flocken ab, die zum Teil in Alkali löslich sind. Offenbar ist die Amidogruppe bei einem Teil des Phenoxazinkörpers infolge der Einwirkung von Nitrit in die Hydroxylgruppe verwandelt worden. Diese Reaktion muß noch näher studiert werden.

Kocht man den Phenoxazinkörper mit alkoholischem Alkali, so wird er schnell zersetzt. Die entstehenden Produkte sind noch nicht untersucht.

Einwirkung von Salzsäure auf den Phenoxazinkörper.

1 g fein gepulverter Phenoxazinkörper wurde mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen und schwach erwärmt. Die Verbindung löst sich mit dunkeloranger Farbe auf und nach einiger Zeit scheiden sich hellrote glänzende Blättchen ab. Beim Absaugen änderten diese ihre Farbe und wurden intensiv dunkelgrün und metallisch glänzend. Offenbar hatte sich zuerst ein Dichlorhydrat gebildet (roter Körper), dem bereits durch die Feuchtigkeit der Luft Salzsäure entzogen wurde und das dadurch in ein Monochlorhydrat (grüner Körper) überging. Setzt man zur konzentriert salzsauren Lösung Äther, so fällt nur das grüne salzsaure Salz aus. Die grünschillernden Blättchen wurden im Vakuumexsikkator

über Kalk getrocknet. Eine Halogenbestimmung bestätigte die Ansicht, daß ein Monochlorhydrat vorliegt:

I. 0,324 g Substanz lieferten 0,1535 g AgCl.
II. 0,1054 g Substanz lieferten 0,0505 g AgCl.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{15}H_{14}O_3N_2.HCl$:	I.	II.
Cl = 11,57	11,71	11,84 %.

Das Chlorhydrat ist unlöslich in Äther, schwer löslich in Chloroform und Benzol, leichter löslich in Essigäther. Übergießt man das Chlorhydrat mit kaltem Wasser, so findet keine Veränderung statt. Erhitzt man aber die wäßrige Suspension, so findet plötzlich Spaltung in den roten Phenoxazinkörper und in Salzsäure statt. Denselben Vorgang beobachtet man beim Erhitzen mit Alkohol.

Bromwasserstoffsaures Salz des Phenoxazinkörpers.

Erwärmt man den roten Phenoxazinkörper mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, so geht er in Lösung und nach einiger Zeit scheidet sich ein grünes Bromhydrat ab, das nach dem Absaugen über Kalk und Schwefelsäure getrocknet wurde. Die Analyse zeigte, daß sich der Phenoxazinkörper mit einem Molekül Bromwasserstoff verbunden hatte.

01715 g Substanz lieferten 0,093 g Bromsilber.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_3N_2.HBr$:	Gefunden:
Br = 22,79	23,08 %.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind beim Bromhydrat ähnlich wie beim Chlorhydrat. Auch wird es durch Kochen mit Wasser oder Alkohol in den ursprünglichen Körper und in Bromwasserstoff zurückzerlegt.

Von besonderer Wichtigkeit war es, bei dem Phenoxazinkörper die Methoxylgruppe in die Hydroxylgruppe zu verwandeln, um zu sehen, in welcher Beziehung das Verseifungsprodukt zu den Farbstoffen des Lackmus und der Orseille steht. Bisher konnte das Ziel nur in sehr unvollkommener Weise erreicht werden. Der Phenoxazinkörper wird sowohl durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid als auch mit konzentrierter Salzsäure verseift. Neben dem Verseifungsprodukt entstehen aber Zersetzungsprodukte in so ausgiebiger Menge, daß wir bisher nur äußerst wenig Verseifungsprodukt erhalten

konnten. — Erhitzt man 1 g Phenoxazinkörper mit 0,8 g frisch bereitetem Aluminiumchlorid, so entwickelt sich bei 210°—220° Chlormethyl, das beim Anzünden mit der bekannten grün gesäumten Flamme brannte. Nach zwei Stunden war die Verseifung beendet, die schwarze kantharidenglänzende Masse wurde mit salzsäurehaltigem Wasser zerrieben, abgesaugt, gewaschen und dann mit Ammoniak ausgelaugt. Es ging ein Teil mit violetter Farbe in Lösung. Beim Ansäuern fielen dunkle Flocken nieder, die wegen ihrer geringen Mengen nicht näher untersucht werden konnten.

Etwas günstiger gestaltete sich ein Verseifungsversuch mit konzentrierter Salzsäure. 1 g Phenoxazinäther wurde mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure 2 Stunden lang im Rohr auf 200° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres trat die Chlormethylflamme auf. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, gewaschen, mit Ammoniak ausgelaugt, die violette Lösung angesäuert und wie üblich weiter verarbeitet. Die trockene Masse konnte aus Nitrobenzol umkristallisiert werden und gab bei der Analyse ein auf das Verseifungsprodukt leidlich stimmendes Resultat:

0,1199 g Substanz lieferten 11,4 ccm N bei 15° und 726 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3N_2$:	Gefunden:
N = 10,94	10,68 %.

Dies Verseifungsprodukt zeigt in Bezug auf seine Löslichkeit in Ammoniak einige Ähnlichkeit mit den Farbstoffen der Orseille. Die Farbe der ammoniakalischen Lösung ist ebenfalls violett, indessen besitzt sie nicht jenen Stich ins blaue, welches ein von Merck bezogenes Präparat von Orseille zeigte.

Acetylierung des Phenoxazinkörpers.

1 g des reinen Oxydationsproduktes von methyliertem Amidoorcinäther wurde mit 10 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid erhitzt. Zunächst geht die Verbindung in Lösung und nach einige Minuten währendem Kochen scheiden sich hellorange Nädelchen aus, die sich bald vermehren und schließlich die ganze Reaktionsmasse zum Erstarren bringen. Man erwärmt nun zweckmäsig noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, läßt dann erkalten und saugt ab. Nach

mehrmaligem Umkristallisieren aus einer Mischung von 1 Teil Essigsäureanhydrid und 2 Teilen Eisessig war die Verbindung rein und wurde analysiert. Die Analyse stimmte auf ein Monoacetylderivat.

I. 0,2131 g Substanz lieferten 0,5092 g CO_2 und 0,1056 g H_2O.
II. 0,1738 g Substanz lieferten 0,4148 g CO_2 und 0,0862 g H_2O.
III. 0,2321 g Substanz lieferten 18,5 ccm N bei 19° und 736 mm.
IV. 0,2125 g Substanz lieferten 17,7 ccm N bei 18° und 732 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{18}O_3N_2.COCH_3$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C = 65,36	65,17	65,09	—	— %
H = 5,14	5,55	5,56	—	— „
N = 9,00	—	—	8,88	9,27 „.

Das Acetylderivat kristallisiert auch aus viel Benzol in hellorangen, büschelförmig vereinigten Nädelchen, die keinen genauen Schmelzpunkt zeigen, sondern sich oberhalb 265° dunkel zu färben beginnen. Alkohol, Äther, Aceton und Petroläther nahmen weder in der Kälte noch in der Wärme viel auf. Benzol und Chloroform lösen in heißem Zustand etwas mehr auf. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird das Acetylderivat eingreifend verändert, denn es trat Geruch nach Ammoniak auf.

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Verbindung mit dunkelrotvioletter Farbe auf. Beim Erwärmen wird die Flüssigkeit orangegelb und beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich Flocken ab. Erwärmt man das feingepulverte Acetylderivat mit konzentrierter Salzsäure, so löst es sich mit dunkeloranger Farbe auf. Beim längeren Stehen oder auf Zusatz von Äther scheidet sich ein hellorange gefärbtes Chlorhydrat aus, dessen Analyse ergab, daß es unzweifelhaft Salzsäure im Molekül enthält.

Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure.

5 g Phenoxazinkörper wurden fein gepulvert und in 15 bis 20 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst. Dazu kam sofort eine Lösung von 30 g Zinnchlorür in 50 g konzentrierter Salzsäure. Die Reduktion geht unter Erwärmung vor sich und man muß Sorge tragen, daß die Reaktionsmasse tüchtig durchgerührt wird. Ist das ausgeschiedene Reaktionsprodukt gleichmäßig hell gefärbt, so wird noch kurze Zeit erwärmt,

nach einigem Stehen abgesaugt und mit konzentrierter Salzsäure gewaschen. Dies Reduktionsprodukt ließ sich vorteilhaft aus einer Lösung von je 2 g Zinnchlorür in 100 ccm einer wäßrigen Lösung von 10 ccm konzentrierter Salzsäure und 15 ccm Alkohol umkristallisieren. Es schieden sich feine seidenglänzende weiße Nädelchen aus, die abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und dann getrocknet wurden. Eine Stickstoffbestimmung stimmte leidlich auf das Dichlorhydrat eines Dihydrophenoxazinkörpers.

0,199 g Substanz lieferten 14,4 ccm N bei 26° und 739 mm Druck.

Ber. für $C_{18}H_{16}O_3N_2.2HCl$:	Gefunden:
N = 8,11	7,84%

Das Defizit an Stickstoff erklärt sich daraus, daß das Analysenmaterial noch nicht ganz aschenfrei war. Es durch öfteres Umkristallisieren zu reinigen, scheiterte an der leichten Oxydierbarkeit der Substanz. Es war notwendig, das Reduktionsprodukt an demselben Tage darzustellen und zu analysieren, denn nach dem Stehen über Nacht im Vakuumexsikkator war es bereits völlig dunkel geworden.

Das Chlorhydrat des Reduktionsproduktes ist in Wasser schwer löslich. Auf Zusatz von Alkali zur wäßrigen Suspension entstehen schwach rötliche Flocken, die dunkeler werden und nach dem Absaugen und Trocknen bei 253° schmolzen. Es hatte sich also wohl der ursprüngliche Phenoxazinkörper zurückgebildet.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Chlorhydrat zuerst unter Entwicklung von Salzsäure unter Blaugrünfärbung. Beim Erwärmen wird die Färbung intensiv dunkelgrün.

Setzt man Natriumnitritlösung zur angesäuerten wäßrigen Suspension des Chlorhydrats, so entsteht eine intensiv blaue Färbung, die bald unter Abscheidung eines dunkelroten Körpers verblaßt.

Acetylierung des Reduktionsproduktes.

3 g salzsaures Salz wurden mit 2 g entwässertem Natriumacetat und 15 g Essigsäureanhydrid einige Zeit unter Rückfluß gekocht. Dann wurde die Masse in Wasser gegossen, wobei sich das Acetylderivat bald in fester Form abschied. Nach dem Trocknen wurde es aus Benzol umkristallisiert und

dann analysiert. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung stimmte auf ein Triacetylderivat.

0,1883 g Substanz lieferten 0,4372 g CO_2 und 0,0977 g H_2O.

Ber. für $C_{15}H_{18}O_3N_2(COCH_3)_2$:	Gefunden:
C = 63,32	63,32 %
H = 5,53	5,78 „.

Das Triacetylderivat kristallisiert aus Benzol in schwach rötlich gefärbten, büschelförmig verwachsenen Kriställchen, die bei 166°—167° schmelzen. In kaltem Benzol und Chloroform löst sich die Verbindung schwer, in den heißen Lösungsmitteln leichter auf, so daß man sie aus beiden Solventien umkristallisieren kann. Eisessig löst die Verbindung ziemlich leicht auf.

Beim Übergießen des Triacetylderivates mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht zuerst eine gelbliche, dann eine rötliche und nach einiger Zeit eine grünblaue Färbung, die beständig ist.

Konzentrierte Salzsäure löst mit dunkelgrüner Farbe; beim Verdünnen scheiden sich Flocken ab. Auf Zusatz von Natriumnitrit zu dieser Flüssigkeit entsteht eine orange Färbung.

Konzentrierte Salpetersäure löst mit intensiv roter Farbe.

Gleichzeitige Reduktion und Acetylierung des Phenoxazinkörpers.

1 g Phenoxazinkörper wurde in 20 ccm Eisessig gelöst und in die kochende Lösung so lange Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen, bis die Flüssigkeit dauernd farblos war. Dann wurde vom Zink in 20 g Essigsäureanhydrid abgegossen und noch zehn Minuten lang unter Rückfluß gekocht. Diese Reaktionsflüssigkeit schied beim Eingießen in Wasser sofort ein Acetylderivat als gelbliche Masse ab, das abgesaugt, gewaschen und getrocknet wurde. Es ließ sich aus viel Benzol umkristallisieren und schied sich daraus in feinen, farblosen Blättchen oder büschelförmig verwachsenen kurzen Nädelchen ab, die nach vorheriger Sinterung und Rotfärbung bei 211° bis 212° schmolzen, nachdem zweimalige Kristallisation erfolgt war.

Die Analyse stimmte auf ein Diacetylderivat.

I. 0,1919 g Substanz lieferten 0,4507 g CO_2 und 0,1051 g H_2O.
II. 0,1998 g Substanz lieferten 0,4695 g CO_2 und 0,102 g H_2O.
0,1774 g Substanz lieferten 13,6 ccm N bei 19° und 744 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_3N_2(COCH_3)_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 64,04	64,05	64,09 %
H = 5,62	6,14	5,72 „
N = 7,90	8,63	— „.

Das Diacetylderivat des reduzierten Phenoxazinkörpers ist in kaltem Benzol sehr schwer, in heißem etwas leichter löslich; analog verhält sich Xylol. Eisessig, Alkohol, Chloroform und Essigäther lösen schon in der Kälte leicht, Äther dagegen schwer auf.

Trägt man das Acetylderivat in konzentrierte Schwefelsäure ein, so löst es sich anfangs mit roter Farbe, die nach einigem Schütteln blaugrün wird.

Konzentrierte Salzsäure löst ebenfalls mit blaugrüner Farbe, die beim Verdünnen rötlich wird. Auf Zusatz von Natriumnitrit entsteht eine schöne orange Färbung.

Bromierung des Phenoxazinkörpers.

1 g Phenoxazinkörper wurde in 10 ccm Eisessig gelöst, und mit einer Lösung von 15 Tropfen Brom in 1 ccm Eisessig 3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Es resultierte eine schwarzrotbraune Masse, die wahrscheinlich aus einem Gemisch von Bromhydrat und Bromderivat bestand. Sie wurde mit Soda zerrieben, dann abgesaugt, ausgewaschen, getrocknet und aus verdünntem Eisessig (1 : 1) umkristallisiert.

0,094 g Substanz lieferten 0,0519 g AgBr.

Berechnet für $C_{18}H_{13}O_3N_2Br$:	Gefunden:
Br = 22,9	23,4 %.

Die Verbindung schmilzt bei 212° und ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf arylthiosulfonierte Acetessigester;

von

Julius Tröger und **Franz Volkmer.**

(Mitteilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Herzoglich Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

In Gemeinschaft mit Erich Ewers[1]) hat der eine von uns vor mehreren Jahren die auffallende Beobachtung gemacht, daß im α-Chloracetessigester das Chloratom nicht durch einen Rest (RSO_2), wohl aber durch den Rest (RSO_2S) ersetzt werden kann, während im Monochloressigester das Chloratom leicht durch (RSO_2), schwierig aber durch (RSO_2S) substituiert wird. Schon A. Rössing[2]) hatte sich verschiedentlich bemüht, ein RSO_2-Radikal in den Acetessigester einzuführen, war hierbei aber immer zu negativen Ergebnissen gelangt, ein Beweis also dafür, daß im Acetessigester das Kohlenstoffatom, an welches die Acetylgruppe gebunden ist, nicht noch eine (RSO_2)-Gruppe aufzunehmen vermag. Umsomehr war es daher zu verwundern, daß ein im (RSO_2S)-Rest enthaltenes, so außerordentlich labiles Schwefelatom, welches man den arylthiosulfonsauren Salzen schon durch Behandeln mit wäßriger CNK-Lösung entziehen kann, den arylthiosulfonierten Acetessigestern zum Unterschied von den nicht existenzfähigen arylsulfonierten Acetessigestern eine so große Beständigkeit verleiht. Diese arylthiosulfonierten Acetessigester erhält man bei Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen sehr leicht und in guter Ausbeute, wenn man die alkoholische Lösung des arylthiosulfonsauren Alkalisalzes mit α-Monochloracetessigester kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf vom gebildeten Chloralkali abfiltriert, das alkoholische Filtrat einengt und dann das zurückbleibende, ölige Produkt langsam kristallisieren läßt. Will man eine gute Ausbeute erzielen, so darf

[1]) J. Tröger u. E. Ewers, Arch. Pharm. 238, 309.
[2]) Dies. Journ. [2] 41, 369—396.

man die beiden Komponenten, die sehr rasch mit einander reagieren, nicht zu lange auf einander einwirken lassen. Am besten überzeugt man sich von der vollendeten Umsetzung, indem man mittels Glasstabes einen Tropfen der Reaktionsflüssigkeit entnimmt, den Alkohol zur Verdunstung bringt und sich vergewissert, ob noch der stechende Geruch des Chloracetessigesters wahrnehmbar ist oder nicht. Nicht zur Umsetzung gelangter Chloracetessigester ist schwer zu beseitigen, deshalb ist es ratsam, immer einen Überschuß von thiosulfonsaurem Salz anzuwenden. Alle diese, von uns bisher dargestellten arylthiosulfonierten Acetessigester werden zunächst immer ölig gewonnen, lassen sich aber in den meisten Fällen in prachtvollen Kristallen erhalten, wenn man die genannten Ester aus reiner alkoholischer Lösung langsam auskristallisieren läßt. Ergänzend zu der früheren Mitteilung enthält diese Arbeit eine weitere Anzahl solcher Ester, sowie ein eingehendes Studium der bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf solche Ester entstehenden Reaktionsprodukte. In der ersten Mitteilung über diese Ester findet sich am Schluß[1]) der Arbeit die Bemerkung, daß die Einwirkung von Hydroxylamin sowie von Phenylhydrazin negativ verlaufen wäre, woraus wir auf eine eventuelle Ketolform dieser Ester schlossen. Unsere jetzigen Versuche, die sich vorläufig nur auf die Umsetzung zwischen den Estern und Phenylhydrazin beschränken, haben uns jedoch gezeigt, daß dem nicht so ist, sondern daß man, je nach den Versuchsbedingungen, zu verschiedenen Reaktionsprodukten mit Phenylhydrazin gelangen kann. Über diese Versuche soll nun im Nachstehenden berichtet werden.

p-Tolylthiosulfonacetessigsäureäthylester, $C_7H_7SO_2S.(CH_3CO).CHCOOC_2H_5$. Dieser schon früher beschriebene Ester wird aus p-toluolthiosulfonsaurem Kalium und α-Monochloracetessigester gewonnen. Dieser Ester zeichnet sich durch seine außerordentliche Kristallisationsfähigkeit aus. Er bildet sechseckige Tafeln vom Schmelzp. 62°.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Tolylthiosulfonacetessigester in ätherischer Lösung. Löst man den genannten Ester in Äther und fügt hierzu in Äther gelöstes

[1]) Arch. Pharm. 238, 316.

Phenylhydrazin, so erfolgt nach wenigen Minuten eine sehr voluminöse kristallinische Abscheidung. Dieses aus sehr feinen Nädelchen bestehende Kristallmagma ist rein weiß gefärbt, nimmt aber meist in der ätherischen Flüssigkeit eine teilweise gelbliche Färbung an. Saugt man rasch das Reaktionsprodukt an der Saugpumpe ab und wäscht wiederholt mit Äther nach, so erhält man eine silberweiße wollige Masse, die unter dem Mikroskope betrachtet, aus lauter sehr feinen langen Nadeln besteht. Der Schmelzpunkt dieser wiederholt dargestellten Verbindung ergab sich zu 156,5°—157°. Da das Produkt unter dem Mikroskope einheitlich kristallinisch erschien, so haben wir dasselbe zunächst in lufttrocknem Zustande analysiert, konnten aber bei der Elementaranalyse nie zu übereinstimmenden Zahlen gelangen. Da die Elementaranalyse des Reaktionsproduktes immer zu Zahlenwerten für C und H führte, die mit den für S, N und O gefundenen Werten sich nicht in Einklang bringen ließen, so lag der Gedanke nahe, daß Alkohol[1]) oder Äther dieser wolligen kristallinischen Masse noch anhaften möge und hierdurch ein zu hoher C-Gehalt bedingt wird. Wir haben deshalb das aus der ätherischen Lösung erhaltene, lufttrockne Reaktionsprodukt noch ca. 1 Tag bei 100° im Luftbade erhitzt. Es trat hierbei, ohne daß das Produkt sich äußerlich wesentlich änderte, ein Gewichtsverlust ein und, nachdem konstantes Gewicht erreicht war, zeigten die Kohlenwasserstoffbestimmungen gute Übereinstimmung. Der Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Produktes lag bei 159°—160°.

Analysen des bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Produktes.

I. 0,1401 g Subst. gaben 0,3028 g CO_2 = 58,94 % C und 0,0680 g H_2O = 5,39 % H.
II. 0,1360 g Subst. gaben 0,2930 g CO_2 = 58,75 % C und 0,0603 g H_2O = 5,37 % H.
III. 0,1112 g Substanz gaben 0,1138 g $BaSO_4$ = 14,05 % S.
IV. 0,1041 g Substanz gaben 0,0983 g $BaSO_4$ = 13 % S.
V. 0,1109 g Subst. gaben 12 ccm N bei 26° u. 757 mm = 11,9 % N.

Diese Analysenzahlen sprechen für die unitäre Formel: $C_{22}H_{24}N_4S_2O_3$.

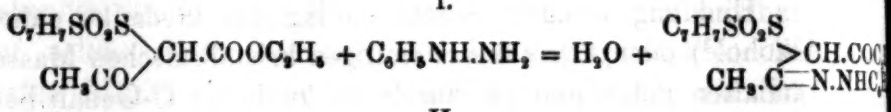
---

[1]) Der Alkohol könnte aus dem Äther stammen, da letzterer nicht vor seiner Verwendung von Alkohol befreit war.

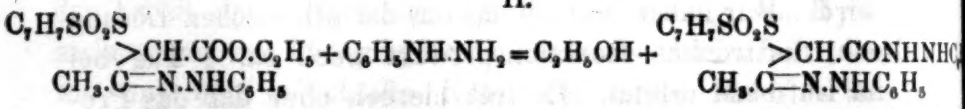
Berechnet auf die Formel $C_{23}H_{24}N_4S_2O_3$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.
C_{23} = 276 = 58,98		58,94	58,75	—	—	— %
H_{24} = 24 = 5,13		5,39	5,37	—	—	— „
N_4 = 56 = 11,96		—	—	—	—	11,9 „
S_2 = 64 = 13,67		—	—	14,05	13,0	— „
O_3 = 48 = 10,25		—	—	—	—	— „
468	99,99.					

Diese unitäre Formel, $C_{23}H_{24}N_4S_2O_3$, läßt erkennen, daß auf 2 S-Atome 4 Stickstoffatome kommen, es müssen daher in der ätherischen Lösung 2 Mol. Phenylhydrazin mit dem p-Tolylthiosulfonacetessigester in Reaktion getreten sein. Zunächst ist anzunehmen, daß die CO-Gruppe mit dem ersten Molekül Phenylhydrazin unter Bildung eines Phenylhydrazons reagiert hat. Das zweite Mol. Hydrazin hat dann unter Abspaltung von C_2H_5OH ein Hydrazid von genanntem Hydrazon gebildet.

I.



II.



Man könnte somit das bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf den p-Tolylthiosulfonacetessigester in ätherischer Lösung gebildete Produkt als Phenylhydrazon von p-Tolylthiosulfonacetessigsäurehydrazid betrachten. Für den Charakter eines solchen Hydrazids spricht wohl auch die Löslichkeit des genannten Körpers in heißem Wasser. Löst man das Hydrazid in heißem Wasser, so kristallisiert es beim Erkalten der wäßrigen Lösung in blättchenartigen Kristallen aus, die bei 163°—164° schmelzen. Der Schmelzpunkt dieses Präparates lag etwas höher als derjenige des in ätherischer Lösung gewonnenen Produktes, doch sei hier bemerkt, daß wir auch an solchen, in Äther bereitetem Hydrazid zuweilen einen höheren Schmelzpunkt (162°) konstatiert haben, allerdings war dann immer schon einige Grade früher Bräunung eingetreten.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Tolylthiosulfonacetessigester in alkoholischer Lösung. Erhitzt man die alkoholische Lösung des genannten Esters mit einer

reichlichen Menge Phenylhydrazin (mindestens 4 Mol.) in alkoholischer Lösung entweder kurze Zeit über freier Flamme oder einige Stunden bei Wasserbadtemperatur, so tritt entweder während des Erhitzens oder nach einigem Stehen die Abscheidung von tief orangerot gefärbten Kristallnadeln ein, deren Schmelzpunkt bei 155°—156° lag. Durch wiederholtes Umkristallisieren trat eine Veränderung im Schmelzpunkt nicht ein. Das Reaktionsprodukt, welches S-frei und N-haltig war, erwies sich nun als das bei 156° schmelzende, von Knorr[1]) zuerst dargestellte Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon, $C_{16}H_{14}N_4O$.

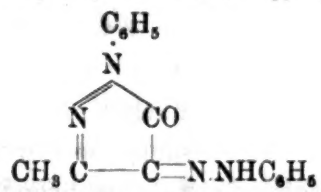
Analyse des roten Körpers vom Schmelzp. 156°.

I. 0,1055 g gaben 18,5 ccm N bei 18° und 761 mm = 20,28 % N.

II. 0,1502 g gaben 0,3830 g CO_2 = 69,5 % C u. 0,0736 g H_2O = 5,4 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{14}N_4O$:	Gefunden: I.	II.
C = 69,01	—	69,5 %
H = 5,04	—	5,4 „
N = 20,14	20,28	— „.

Dieser Körper ist identisch mit den von K. Buchka und Ch. Sprague[2]) aus Thiacetessigester und Phenylhydrazin erhaltenen rotgelben Nadeln vom Schmelzp. 156°, deren Konstitution nach genannten Forschern für ein Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon, $C_{16}H_{14}N_4O$ =



spricht. Derselbe Körper war schon von Schönbrodt[3]) durch Umsetzung von Chlor-, Brom-, sowie Jodacetessigester mit Phenylhydrazin erhalten und irrtümlicherweise als Phenylmethylisonitrosopyrazolon bezeichnet worden. Das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon scheint auch Bender[4]) unter den Händen gehabt zu haben, als er Chloracetessigester mit Phenylhydrazin in Wechselwirkung brachte und als Neben-

[1]) Ann. Chem. **238**, 183.

[2]) Buchka u. Sprague, Ber. **22**, 2553 (1889) u. **23**, 847 (1890).

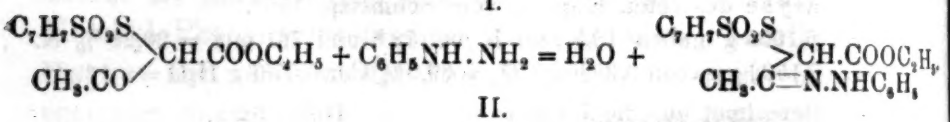
[3]) Ann. Chem. **253**, 197.

[4]) Bender, Ber. **20**, 2747.

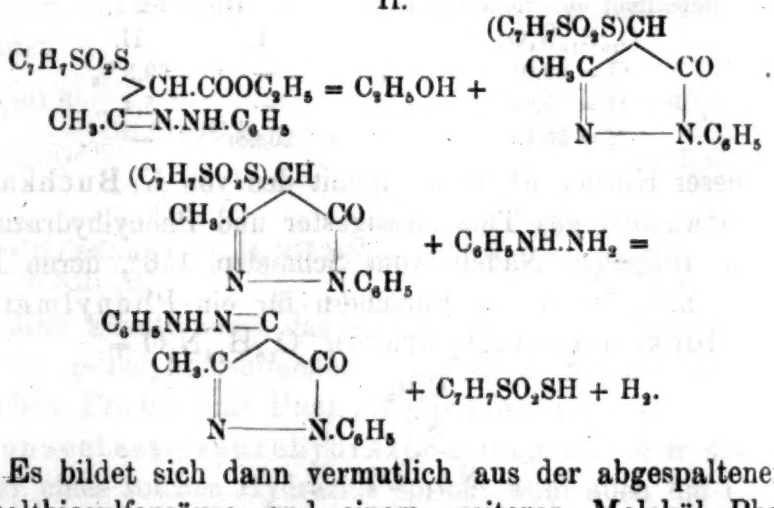
produkt in geringer Menge ziegelrote Nadeln vom Schmelzpunkt 154° erhielt. Auch Michaelis und Philips[1]) beschreiben den bei 156° schmelzenden Körper, den sie aus Thiacetessigester und Phenylhydrazin erhielten.

Die Bildung des bei 156° schmelzenden Produktes bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Tolylthiosulfonacetessigester in alkoholischer Lösung in der Wärme zeigt, daß der Rest ($C_7H_7SO_2S$) eine ähnliche Rolle gespielt hat wie das Cl im Chloracetessigester und der S im Thiacetessigester. Die Umsetzung ist daher vermutlich im Sinne der nachstehenden Gleichungen verlaufen.

I.



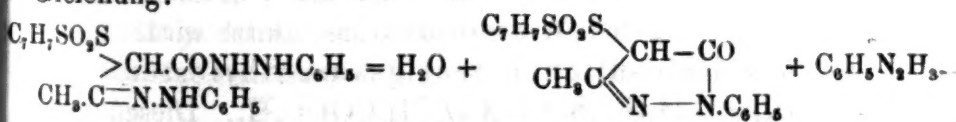
II.



Es bildet sich dann vermutlich aus der abgespaltenen p-Toluolthiosulfonsäure und einem weiteren Molekül Phenylhydrazin das entsprechende Salz, während die beiden Wasserstoffatome entweder auf ein weiteres Molekül Phenylhydrazin reduzierend wirken und dieses in $C_6H_5NH_2$ und NH_3 überführen, oder was auch nicht ausgeschlossen scheint, reduzierend auf den Schwefel einwirken können, der bei Abspaltung des Restes $C_7H_7SO_2S$ sehr leicht auftreten kann. Dann würde natürlich nicht das Phenylhydrazinsalz der p-Toluolthiosulfonsäure, sondern der p-Toluolsulfinsäure entstehen müssen. Für eine solche Möglichkeit spricht das Auftreten von H_2S, wenn man den roten Körper durch Einwirkung von Phenylhydrazin

[1]) Ber. 23, 559.

auf den p-Tolylthiosulfonacetessigester in Eisessiglösung in der Wärme bereitet. Wir haben nun weitere Versuche angestellt, um zu einem Pyrazolonderivat zu gelangen, in dem der p-Tolylthiosulfonrest noch intakt geblieben ist. Zu diesem Zwecke haben wir den p-Tolylthiosulfonacetessigester in Eisessig gelöst und diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Phenylhydrazin stehen lassen. Nach längerem Stehen hatten sich aus der tief gelbrot gefärbten Flüssigkeit gelbrote Kristalle abgeschieden. Beim Verdünnen dieser Eisessiglösung mit Wasser erfolgte die Abscheidung eines klebrigen Produktes, welches beim Verreiben und Stehen mit Wasser fest wurde und beim Umkristallisieren aus Alkohol lange tiefrote Nadeln vom Schmelzp. 156° gab, die sich als S-frei erwiesen, mithin das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon darstellten. Ein Versuch, bei dem die Einwirkung von Phenylhydrazin auf den in Eisessig gelösten p-Tolylthiosulfonacetessigester bei Wasserbadtemperatur erfolgte, führte, wie nach dem vorigen Versuche zu erwarten war, gleichfalls zu obigem Pyrazolonderivat. Es war nun noch die Möglichkeit vorhanden, daß das oben genannte Hydrazid (Schmelzp. 163°—164°) in Eisessiglösung mit Phenylhydrazin in der Kälte bezw. Wärme ein Pyrazolon mit der schwefelhaltigen Seitenkette liefern könnte. Es scheint dies jedoch nicht der Fall zu sein, eine Ringschließung scheint hierbei nicht einzutreten. Es trat weder eine Farbenveränderung ein, noch konnte durch Wasser bezw. Wasser und Alkali aus der Eisessiglösung ein Produkt ausgeschieden werden, was dafür zu sprechen scheint, daß das farblose, wasserlösliche Hydrazid noch vorhanden war. Eine Ringbildung wäre allerdings unter Phenylhydrazinabspaltung möglich gemäß der Gleichung:



Es wäre nun schließlich auch möglich, bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den in Alkohol gelösten Tolylthiosulfonacetessigester zu dem Pyrazolon mit schwefelhaltiger Seitenkette zu gelangen, vorausgesetzt, daß es möglich ist, den Bildungsprozeß im richtigen Momente zu unterbrechen. Ein in dieser Richtung ausgeführter Versuch zeigte jedoch, daß be-

reits beim kurzen Erwärmen auf dem Wasserbade Schwefelwasserstoff sich durch das Bleipapier nachweisen ließ, ein Beweis dafür, daß die schwefelhaltige Seitenkette einen Zerfall erfahren haben muß; es ist somit zum mindesten nicht zu erwarten, daß ein Pyrazolon mit einem Thiosulfonsäurerest gebildet wird, höchstens könnte ein Sulfonderivat entstehen, wenn aus dem RSO_2S-Reste das eine lockere S-Atom verloren ginge. Dies scheint jedoch wenig wahrscheinlich zu sein, auch spricht der Versuch vorläufig nicht dafür. Als wir nämlich bei dem oben erwähnten Versuche nach einiger Zeit das Erwärmen unterbrachen, war nach dem Erkalten die ganze Flüssigkeit mit wavellitartigen Kristallgebilden erfüllt. Als diese Kristallmasse jedoch mitsamt der Mutterlauge 1—2 Tage lang gestanden hatte, waren diese Kristallgebilde verschwunden und an ihrer Stelle enthielt die Flüssigkeit rotgelbe Kristallnadeln, die bei 156°—157° schmolzen und sich als das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon erwiesen.

Auffallenderweise scheint nun das weiße oben genannte Hydrazid, welches wir aus p-Tolylthiosulfonacetessigester und Phenylhydrazin in ätherischer Lösung gewonnen hatten, in alkoholischer Lösung mit weiterem Phenylhydrazin nicht zu reagieren, selbst nicht unter Bildung des roten Pyrazolons. Eine Ringschließung scheint also auch hierbei nicht einzutreten. Sonach gibt der p-Tolylthiosulfonacetessigester, mit Phenylhydrazin in ätherischer Lösung behandelt, das Phenylhydrazon vom p-Tolylthiosulfonacetessigsäurehydrazid, welches durch Phenylhydrazin in alkoholischer oder Eisessiglösung weder in der Kälte noch in der Wärme in ein Pyrazolonderivat übergeht. Ein solches, und zwar das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon erhält man, wenn obiger Ester in alkoholischer oder Eisessiglösung bei Wasserbadwärme erhitzt wird.

o-Toluolthiosulfonacetessigsäureäthylester, $C_{13}H_{16}S_2O_5 = C_7H_7SO_2S.(CH_3CO)CH.COOC_2H_5$. Diesen noch nicht bekannten Ester bereiteten wir, indem wir o-toluolthiosulfonsaures Natrium und α-Monochloracetessigester in alkoholischer Lösung ca. $^1/_2$ Stunde lang bei Wasserbadwärme erhitzten. Das toluolthiosulfonsaure Salz haben wir bei einer Versuchsreihe aus o-Toluolsulfonchlorid und K_2S-Lösung bereitet, bei der anderen Versuchsreihe erhielten wir es durch

Erhitzen von o-toluolsulfinsaurem Natrium mit frisch gefälltem Schwefel in konzentrierter wäßriger Lösung. Wenn man das thiosulfonsaure Salz aus dem Handels-o-Toluolsulfonchlorid bereitet, so enthält das Salz immer auch etwas p-Verbindung. Es scheidet dann, wenn der ölige o-Tolylthiosulfonacetessigester längere Zeit stehen bleibt, sich der entsprechende p-Ester in sehr schön ausgebildeten großen Kristallen aus dem öligen o-Ester ab. Wir ziehen deshalb, wenn es sich um die Herstellung eines ganz reinen Präparates handelt, die zweite Methode vor. Es ist aber dann selbstredend nötig, daß man von reinem o-toluolsulfinsaurem Salz ausgeht, welches man sich am besten aus reinem o-Toluidin nach der Gattermannschen Methode bereitet. Der o-Tolylthiosulfonacetessigester bildet in reinem Zustande ein gelbes bis braunes dickes Öl, das auch bei monatelangem Stehen nicht fest wird.

Die Analyse bestätigt, daß in dem dicken Öle der erwartete Ester vorliegt.

0,2710 g Substanz gaben 0,4075 g $BaSO_4$ = 20,6 % S.

Ber. auf die Formel $C_{13}H_{16}S_2O_5$:	Gefunden:
S = 20,25	20,6 %.

Wird der o-Tolylthiosulfonacetessigester mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, so erhält man das Phenylmethylpyrazolonketonphenylhydrazon, $C_{16}H_{14}N_4O$, vom Schmelzp. 155°—156°.

Löst man den o-Tolylthiosulfonacetessigester in Äther und fügt zu der ätherischen Lösung des Esters eine ätherische Phenylhydrazinlösung, so entsteht eine weiße, kristallinische filzige Masse, die bei 145°—146° unter Zersetzung schmilzt.

Die Analyse bestätigt, daß hier ein Hydrazid vorliegt.

0,1537 g Substanz gaben 16,8 ccm N bei 25° und 760 mm = 12,1 %.

Ber. auf die Formel $C_{23}H_{24}N_4S_2O_3$:	Gefunden:
N = 11,96	12,1 %.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die ätherische Lösung des o-Tolylthiosulfonacetessigesters hat somit zum Phenylhydrazon des o-Tolylthiosulfonacetessigsäurehydrazids, $C_{23}H_{24}N_4S_2O_3 = C_7H_7SO_2S$

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad\quad > CH.CONHNHC_6H_5 \\ CH_3.C{=}N.NHC_6H_5 \end{array}$$

geführt.

Benzolthiosulfonacetessigester. Derselbe wurde aus benzolthiosulfonsaurem Kalium und α-Chloracetessigester in bekannter Weise bereitet. Der Schmelzpunkt des in schönen farblosen Kristallen gewonnenen Esters ergab sich zu 55° und war mit dem Schmelzpunkt des früher schon dargestellten Präparates identisch. Mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung erwärmt, liefert der genannte Ester das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon, $C_{16}H_{14}N_4O$, vom Schmelzp. 156°.

Behandelt man den Benzolthiosulfonacetessigester in ätherischer Lösung mit Phenylhydrazin, so bildet sich momentan eine schwach rötlich gefärbte weiße, kristallinische Masse, die aus Nadeln besteht, welche bei 134°—135° schmelzen.

Nachstehende Analyse bestätigt, daß in dem bei 134°—135° schmelzenden Reaktionsprodukte das Phenylhydrazon vom Phenylthiosulfonacetessigsäurehydrazid,

$$C_{22}H_{22}S_2O_3N_4 = C_6H_5SO_2S \begin{array}{l} >CH.CONHNHC_6H_5 \\ CH_3C{=}N.NHC_6H_5 \end{array}$$

vorliegt.

I. 0,1502 g gaben 0,3206 g CO_2 = 58,21 % C u. 0,0668 g H_2O = 4,95 % H
II. 0,1198 g gaben 13,5 ccm N bei 27° und 756 mm = 12,37 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{22}H_{22}S_2O_3N_4$:	Gefunden: I.	II.
C = 58,15	58,21	— %
H = 4,85	4,95	— „
N = 12,55	—	12,37 „.

β-Naphtylthiosulfonacetessigester. Dieses schon früher dargestellte Produkt erhält man aus β-naphtalinthiosulfonsaurem Salz und α-Monochloracetessigester. Der Ester bildet, aus Alkohol kristallisiert, nahezu farblose, glänzende Kristalle vom Schmelzp. 82°.

Bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin in heißer alkoholischer Lösung entsteht auch hier das bei 155°—156° schmelzende Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon, $C_{16}H_{14}N_4O$.

Wird der β-Naphtylthiosulfonacetessigester in ätherischer Lösung mit einer ätherischen Phenylhydrazinlösung versetzt, so erhält man eine dichte weiße, aus sehr dünnen Kristallnädelchen bestehende Masse, die bei 156°—157° unter Zer-

setzung schmilzt und aus dem erwarteten Hydrazid besteht. In heißem Wasser ist das Hydrazid löslich. Es scheidet sich aus einer solchen Lösung in Form gelblichweißer Blättchen vom Schmelzp. 156°—157° ab. Man erhält nur einen Teil des Hydrazides aus der wäßrigen Lösung, da beim längeren Stehen eine partielle Zersetzung eintritt, die dann unreines Produkt liefert. Die Analyse des bei 100° getrockneten Hydrazides bestätigt, daß in demselben ein Phenylhydrazon vom β-Naphtylthiosulfonacetessigsäurehydrazid,

$$C_{26}H_{24}S_2O_3N_4 = C_{10}H_7SO_2S\underset{CH_3.C=N.NHC_6H_5}{>CH.CONHNHC_6H_5}$$

vorliegt.

I. 0,1558 g gaben 0,3522 g CO_2 = 61,65 % C u. 0,0661 g H_2O = 4,71 % H.
II. 0,0877 g gaben 8,6 ccm N bei 24° und 760 mm = 10,99 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{26}H_{24}S_2O_3N_4$:	Gefunden: I.	II.
C = 61,9	61,65	— %
H = 4,76	4,71	— „
N = 11,07	—	10,99 „.

α-Naphtylthiosulfonacetessigester. Dieser bereits früher schon beschriebene Ester wird aus α-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium und α-Monochloracetessigester in gelblich weißen Kristallen vom Schmelzp. 90° erhalten. Wird der genannte Ester in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin erhitzt, so tritt H_2S auf und beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich das Phenylmethylpyrazonketophenylhydrazon, $C_{16}H_{14}N_4O$, vom Schmelzp. 156° ab.

Wird die ätherische Lösung des Esters mit einer ätherischen Phenylhydrazinlösung versetzt, so erhält man eine weiße, silberglänzende filzige Masse, die, unter dem Mikroskope betrachtet, aus sehr dünnen langen Nadeln besteht. Der Schmelz- und Zersetzungspunkt dieser Substanz wurde bei 139°—140°, häufig auch wohl etwas niedriger, bei 138° gefunden.

Die Analyse dieses Produktes hat uns viele Schwierigkeiten bereitet. Zumeist wurde der C-Gehalt für ein Hydrazid zu hoch gefunden. Wir haben Zahlen von 62,8—64,9 % C erhalten. Wir vermuteten auch hier, wie beim entsprechenden p-Toluolkörper schon bemerkt worden ist, daß dem filzigen Produkte etwas Alkohol oder Äther anhaften oder als Kristallalkohol gebunden sein könne, und haben deshalb den Körper

längere Zeit bei ca. 100° getrocknet. Hierbei tritt allerdings eine partielle Bräunung ein, doch ist es scheinbar der einzige Weg, um zu einem annähernd analysenreinen Produkte zu gelangen. Umkristallisieren aus heißem Wasser empfiehlt sich hier gar nicht, da nur sehr wenig kristallinisches Produkt sich aus der wäßrigen Flüssigkeit abscheidet. Aus wäßrigem Alkohol konnten wir gleichfalls eine geringe Menge kristallinisch erhalten, und bestätigt der Schmelzpunkt (139°—140°) des umkristallisierten Körpers, daß das unveränderte Hydrazid vorliegt.

Die Analysen wurden mit einem Produkte ausgeführt, das längere Zeit bei ca. 100° getrocknet war.

I. 0,1421 g gaben 0,3249 g CO_2 = 62,35 % C u. 0,0561 g H_2O = 4,4 % H.
II. 0,1450 g gaben 14,5 ccm N bei 19° und 752 mm = 11,37 % N.
III. 0,1647 g gaben 0,1498 g $BaSO_4$ = 12,45 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{26}H_{24}S_2O_3N_4$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 61,9	62,35	—	— %
H = 4,76	4,4	—	— „
S = 12,7	—	—	12,45 „
N = 11,1	—	11,37	— „.

Es liegt also auch hier das Phenylhydrazon vom α-Naphtylthiosulfonacetessigsäurehydrazid, $C_{26}H_{24}S_2O_3N_4 = C_{10}H_7SO_2S.CH.[C(CH_3):N.NHC_6H_5].CONHNHC_6H_5$, vor.

1,3,4-(m)-Xylylthiosulfonacetessigester, $C_{14}H_{18}S_2O_5 = C_6H_3(CH_3)_2SO_2S.CH(COCH_3)COOC_2H_5$. Zur Bereitung dieses Esters haben wir zunächst uns durch Erhitzen einer wäßrigen konzentrierten Lösung von 1,3,4-xylolsulfinsaurem Natrium mit präcipitiertem Schwefel das 1,3,4-xylolthiosulfonsaure Natrium hergestellt. Man kocht zu diesem Zwecke einige Stunden lang mit einem möglichst frisch gefälltem Schwefel, filtriert dann von ungelöstem Schwefel ab und dunstet das Filtrat zur Trockne. Das 1,3,4-xylolsulfinsaure Salz bereitet man am besten aus 1,3,4-(m)-Xylidin nach der Gattermannschen Methode. Durch Umsetzung des oben genannten thiosulfonsauren Salzes mit α-Monochloracetessigester erhält man den 1,3,4-Xylylthiosulfonacetessigester als dunkebraunes Öl von dicklicher Beschaffenheit. Auch nach längerem Stehen wird das Öl nicht fest.

Die Analyse bestätigt, daß in dem Öle der erwartete Ester vorliegt.

0,1481 g Substanz gaben 0,2142 g $BaSO_4$ = 19,7 % S.

Ber. auf die Formel $C_{14}H_{18}S_2O_5$:	Gefunden:
S = 19,4	19,7 %.

Mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung erhitzt, liefert auch dieser Ester das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon in den charakteristischen roten Nädelchen vom Schmelzp. 156°, während das Phenylhydrazon vom 1,3,4-(m)-Xylylthiosulfonacetessigsäurehydrazid,

$$C_{24}H_{26}N_4S_2O_3 = C_6H_3(CH_3)_2SO_2S\underset{CH_3.C=N.NH.C_6H_5}{>CH.CONHNHC_6H_5},$$

bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die ätherische Lösung des m-Xylylthiosulfonacetessigesters in Form eines schwach gelblich weißen Pulvers erhalten wird, das bei 150° unter Zersetzung schmilzt, einige Grade vorher aber sich schon bräunt.

0,1889 g Substanz gaben 19 ccm N bei 24° und 756 mm = 11,2 %.

Ber. auf die Formel $C_{24}H_{26}N_4S_2O_3$:	Gefunden:
N = 11,62	11,2 %.

p-Chlorphenylthiosulfonacetessigester, $C_{12}H_{13}ClS_2O_5 = C_6H_4Cl.SO_2S.CH(COCH_3)COOC_2H_5$. Das p-chlorbenzolthiosulfonsaure Natrium, das wir zur Herstellung dieses Esters benötigten, erhielten wir aus dem entsprechenden sulfinsaurem Salze durch Erhitzen mit frisch gefälltem präcipitiertem Schwefel; das p-chlorbenzolsulfinsaure Natrium war aus p-Chlorbenzolsulfonchlorid nach der Ottoschen Methode mittels Zn-Staub usw. erhalten. Setzt man p-chlorbenzolthiosulfonsaures Salz mit α-Monochloracetessigester um, so erhält man obigen Ester, der nach dem Abtrennen des NaCl und Abdestillieren des Alkohols zunächst als halbfeste Masse erhalten wird. Die halbfeste Masse wurde mit kaltem Wasser zur Beseitigung von eventuell beigemengtem thiosulfonsaurem Salz behandelt und dann aus reinem Alkohol umkristallisiert. Der Ester kristallisiert sehr gut in schön ausgebildeten rhombischen Tafeln, die bei 56°—57° schmelzen.

0,1645 g Substanz gaben 0,2313 g $BaSO_4$ = 19,3 % S.

Ber. auf die Formel $C_{12}H_{13}ClS_2O_5$:	Gefunden:
S = 18,99	19,3 %.

Erwärmt man den p-Chlorphenylthiosulfonacetessigester in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin, so entstehen die gelbroten, bei 156° schmelzenden Kristalle vom Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon.

Wird obiger Ester, in Äther gelöst, mit einer ätherischen Phenylhydrazinlösung versetzt, so bildet sich sofort ein weißes, mikrokristallinisches, feines Pulver, das bei 160°—161° unter Zersetzung schmilzt.

Nachstehende Analyse zeigt, daß auch hier ein Hydrazid und zwar das Phenylhydrazon vom p-Chlorphenylthiosulfonacetessigsäurehydrazid,

$$C_6H_4ClSO_2S$$
$$>CH.CONHNHC_6H_5$$
$$CH_3C{=}N.NHC_6H_5$$

vorliegt.

0,1115 g Substanz gaben 11,5 ccm N bei 27° und 754 mm = 11,29 %.

Ber. auf die Formel $C_{22}H_{21}ClS_2O_3N_4$:	Gefunden:
N = 11,46	11,29 %.

p-Bromphenylthiosulfonacetessigester, $C_{12}H_{13}BrS_2O_5 = C_6H_4BrSO_2S.CH(COCH_3).COOC_2H_5$. Das als Ausgangsmaterial dienende brombenzolthiosulfonsaure Natrium stellten wir dar, indem wir das nach der Ottoschen Methode aus p-Brombenzolsulfonchlorid bereitete p-brombenzolsulfinsaure Natrium in konzentrierter wäßriger Lösung mit frisch gefälltem Schwefel erhitzten. Das Filtrat vom Schwefel wurde eingedunstet und das so erhaltene p-brombenzolthiosulfonsaure Natrium in alkoholischer Lösung mit α-Monochloracetessigester umgesetzt. Die Reaktionsflüssigkeit befreit man nach vollendeter Umsetzung vom Alkohol, entfernt eventuelles überschüssiges thiosulfonsaures Salz mittels kalten Wassers und erhält so den obigen Ester als dickliches gelbes Öl, das wenig Neigung zum Kristallisieren zeigte. Schließlich erstarrte das Öl aber doch beim Stehen und wurde nunmehr wiederholt aus reinem Alkohol umkristallisiert. Der p-Bromphenylthiosulfonacetessigester wird auf diese Weise in sehr schönen plattenartigen Kristallen vom Schmelzp. 70°—71° erhalten.

I. 0,1405 g Substanz gaben 0,0692 g AgBr = 20,9 % Br.
II. 0,2023 g Substanz gaben 0,2527 g $BaSO_4$ = 17,1 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_{13}BrS_2O_5$:	Gefunden: I.	II.
Br = 20,99	20,9	— %
S = 16,8	—	17,1 „.

Da durch die Reinigungsversuche die Menge unseres Esters nur eine geringe war, so haben wir auf eine Umsetzung des Esters mit Phenylhydrazin in heißer alkoholischer Lösung verzichtet, doch ist auch hier mit großer Bestimmtheit vorauszusehen, daß diese Umsetzung zum Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon vom Schmelzp. 156° führt.

In ätherischer Lösung haben wir hingegen den Ester mit Phenylhydrazin behandelt. Es entstand hierbei eine weiße, mikrokristallinische Masse, die bei 168°—169° unter Zersetzung schmilzt.

0,1172 g Subst. gaben 11,5 ccm N bei 25° und 754 mm = 10,86 %.

Ber. auf die Formel $C_{22}H_{21}BrS_2O_3N_4$: N = 10,5 — Gefunden: 10,86 %.

Die Analyse bestätigt, daß auch hier das Phenylhydrazon vom p-Bromphenylthiosulfonacetessigsäurehydrazid,

$$C_{22}H_{21}Br.S_2O_3N_4 = C_6H_4Br.SO_2S\begin{matrix}>CH.CONH.NHC_6H_5,\\ CH_3C{=}N.NHC_6H_5\end{matrix}$$

vorliegt.

p-Jodphenylthiosulfonacetessigester, $C_{12}H_{13}J.S_2O_5 = C_6H_4J.SO_2S.CH(COCH_3)COOC_2H_5$. Das als Ausgangsmaterial dienende p-jodbenzolthiosulfonsaure Kalium bereiteten wir uns so, daß wir aus Anilin Jodbenzol darstellten, dieses sulfurierten, die Sulfurierungsflüssigkeit in eine kalt gesättigte NaCl-Lösung eintrugen und das ausgeschiedene p-jodbenzolsulfonsaure Natrium nach dem Trocknen mit PCl_5 umsetzten. Trägt man dieses so resultierende p-Jodbenzolsulfonchlorid in eine wäßrige konzentrierte K_2S-Lösung bis zum Eintritt der neutralen Reaktion unter zeitweiligem gelinden Erwärmen ein, so scheidet eine solche Lösung beim Erkalten das p-jodbenzolthiosulfonsaure Kalium, $C_6H_4J.SO_2SK$, in weißen glänzenden Blättchen ab. Eine Kaliumbestimmung lehrte, daß das so gewonnene Kaliumsalz analysenrein ist.

Durch Umsetzung des p-jodbenzolthiosulfonsauren Salzes mit α-Monochloracetessigester entsteht der p-Jodphenylthiosulfonacetessigester, den man als dickes, bald erstarrendes Öl gewinnt. Derselbe liefert beim Umkristallisieren aus reinem Alkohol kleine farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 90°—91°.

0,1970 g Substanz gaben 0,1065 g AgJ = 29,04 % Jod.

Ber. auf die Formel $C_{13}H_{13}J.S_2O_5$:	Gefunden:
S = 29,6	29,04 %.

In alkoholischer Lösung liefert der p-Jodbenzolthiosulfonacetessigester mit Phenylhydrazin beim Erhitzen das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon in roten Nadeln vom Schmelzp. 155°.

Die Umsetzung von obigem Ester mit Phenylhydrazin in ätherischer Lösung führte zu dem Phenylhydrazon des p-Jodphenylthiosulfonacetessigsäurehydrazids,

$$C_{22}H_{21}J.S_2O_3N_4 = C_6H_4J.SO_2S\begin{matrix}>CH.CONH.NHC_6H_5.\\ CH_3.C{=}N.NH.C_6H_5\end{matrix}$$

Dasselbe erhält man als weiße, aus feinen Nädelchen bestehende Masse, die bei 167°—168° unter Zersetzung schmilzt.

0,1174 g Substanz gaben 10,3 ccm N bei 26° und 756 mm = 9,68 %.

Ber. auf die Formel $C_{22}H_{21}J.S_2O_3N_4$:	Gefunden:
N = 9,66	9,68 %.

p-Anisolthiosulfonacetessigester, $C_{13}H_{16}S_2O_6 = C_6H_4(OCH_3)SO_2S.CH(CO.CH_3)COOC_2H_5$. Das als Ausgangsmaterial dienende p-anisolthiosulfonsaure Natrium wurde, wie folgt, bereitet. p-Anisidin wurde nach Gattermann in p-anisolsulfinsaures Natrium übergeführt und dieses in der üblichen Weise mit frisch gefälltem Schwefel erhitzt. Durch Einwirkung des Thiosalzes auf Monochloracetessigester resultierte dann obiger Ester als braungelbes dickes Öl.

0,1454 g Substanz gaben 0,2052 g $BaSO_4$ = 19,35 % S.

Ber. auf die Formel $C_{13}H_{16}S_2O_6$:	Gefunden:
S = 19,3	19,35 %.

Wird genannter Ester mit Phenylhydrazin in ätherischer Lösung behandelt, so entsteht das Phenylhydrazon des p-Anisylthiosulfonacetessigsäurehydrazids,

$$C_{23}H_{24}S_2O_4N_4 = C_6H_4(OCH_3)SO_2S\begin{matrix}>CH.CO.NHNHC_6H_5.\\ CH_3.C{=}N.NH.C_6H_5\end{matrix}$$

Dasselbe bildet eine weiße, mikrokristallinische Masse, die bei 135°—136° unter Zersetzung schmilzt.

0,1099 g Substanz gaben 11,5 ccm N bei 27° und 754 mm = 11,45 %.

Ber. auf die Formel $C_{23}H_{24}S_2O_4N_4$:	Gefunden:
N = 11,52	11,45 %.

Die Umsetzung zwischen p-Anisolthiosulfonacetessigester und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung in der Wärme konnten wir wegen unzureichendem Material nicht ausführen, doch ist anzunehmen, daß auch hier das bei 156° schmelzende Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon entstehen wird.

Anhang.

Wir haben im Vorstehenden einige neue arylthiosulfonsaure Salze als Ausgangsmaterialien für die Bereitung von arylthiosulfonierten Estern benutzt. Wir erhitzten in solchem Falle die konzentrierte wäßrige Lösung des entsprechenden sulfinsauren Salzes mit frisch gefälltem Schwefel ca 1 Tag lang im Kölbchen über freier Flamme. Daß in solchem Falle ein thiosulfinsaures Salz entstand, beweist die starke Schwefelabscheidung, die beim Ansäuern einer solchen Salzlösung eintritt. Da solche thiosulfonsaure Salze leicht wasserlöslich sind und infolge dessen sich schwierig analysenrein erhalten lassen, so haben wir zur Charakterisierung derselben die p-Phenylendiaminsalze dargestellt und diese analysiert. Solche Salze eignen sich in gewissen Fällen wegen ihrer ausgezeichneten Kristallisationsfähigkeit, sowie infolge ihrer Schmelzpunkte zum raschen Nachweise von verschiedenen Thiosulfonsäuren.

p-brombenzolthiosulfonsaures Natrium, $C_6H_4Br.SO_2SNa$, entsteht beim eintägigen Erhitzen von p-brombenzolsulfinsaurem Natrium mit frisch gefälltem Schwefel. Die wäßrige Lösung mit einer wäßrigen Lösung von salzsaurem p-Phenylendiamin versetzt, liefert das vorzüglich kristallisierende p-brombenzolthiosulfonsaure p-Phenylendiamin, $(C_6H_4BrSO_2SH.NH_2)_2.C_6H_4$, das bei 155° zu einer grünen Flüssigkeit schmilzt. Dieses Salz ist schon früher[1]) beschrieben worden.

p-anisylthiosulfonsaures Natrium, $C_6H_4(OCH_3)SO_2SNa$, wurde aus p-anisolsulfinsaurem Natrium und S gewonnen. Die wäßrige Lösung dieses Salzes gibt mit salzsaurem p-$C_6H_4(NH_2)_2$ das p-anisylthiosulfonsaure p-Phenylendiamin, $C_{20}H_{24}S_4O_6N_2 = [C_6H_4(OCH_3)SO_2SH.NH_2]_2.C_6H_4$. Dieses Salz

[1]) J. Tröger u. F. Hurdelbrink, dies. Journ. [2] **65**, 89.

bildet sehr kleine weiße Kristalle, die bei 161° zu einer blaugrünen Flüssigkeit schmelzen.

0,1402 g Substanz gaben 0,2410 g CO_2 = 46,88 % C und 0,0532 g H_2O = 4,2 % H.

Ber. auf die Formel $C_{20}H_{24}S_4O_6N_2$:	Gefunden:
C = 46,51	46,88 %
H = 4,6	4,2 „.

1,3,4-m-xylylthiosulfonsaures Natrium, $C_6H_3(CH_3)_2SO_2SNa$, erhielten wir durch Erhitzen von xylylsulfinsaurem Natrium mit frisch gefälltem Schwefel. Das Salz gibt, wenn man seine wäßrige konzentrierte Lösung mit einer konzentrierten Lösung von p-Phenylendiamin versetzt, das 1,3,4-xylylthiosulfonsaure p-Phenylendiamin, $[C_6H_3(CH_3)_2SO_2SH.NH_2]_2C_6H_4$, in großen dünnen Blättchen, die bei 157° zu einer dunkelblauen Flüssigkeit zusammenschmelzen. Die Ausbeute am Phenylendiaminsalze war eine relativ geringe.

Zum Schluß haben wir auch von dem oben genannten p-jodbenzolthiosulfonsauren Kalium das entsprechende, noch nicht bekannte p-Phenylendiaminsalz bereitet. Dasselbe entsteht, den obigen Salzen analog, in guter Ausbeute in Form kleiner Blättchen, die bei 155°—156° schmelzen. Wir verzichten hier auf die Anführung von weiterem analytischen Material, da unsere Versuche uns gezeigt haben, daß wir gerade diese hier angeführten Salze nicht gut infolge ihrer so nah bei einander liegenden Schmelzpunkte zur Unterscheidung dieser neu von uns dargestellten Thiosulfonsäuren benutzen können.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

46. Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen;

von

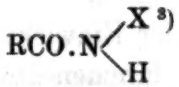
R. Stollé.

XV. Abhandlung: Über die Metallverbindungen der Aldehyd- und Keton-Kondensationsprodukte der Säurehydrazide und ihr Verhalten gegen Säurechloride und Jod;

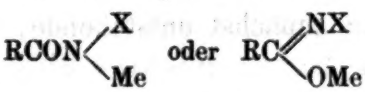
von

E. Münch. [1])

Die Aldehyd- und Ketonkondensationsprodukte der Säurehydrazide liefern wie die primären und sekundären Säurehydrazide[2]) Metallverbindungen, was fast allgemein für Verbindungen vom Typus



zu gelten scheint. Ob derartigen Metallverbindungen die Form



zukommt, hängt vielleicht von der Natur des Metalls ab, dürfte sich — von dem Verhalten in Lösung abgesehen —

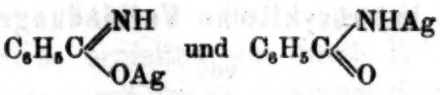
---

[1]) Vgl. Ed. Münch: Über die Metallverbindungen der Aldehyd- und Keton-Kondensationsprodukte der Säurehydrazide. Inaug.-Dissert. Heidelberg 1903. Druck von J. Hörning.

[2]) Vgl. Curtius und Struve, Dies. Journ. [2] 50, 298 (1894); Curtius und Trachmann, Das. 51, 178 (1895); Stollé u. Benrath; Ber. 33, 1769 (1900).

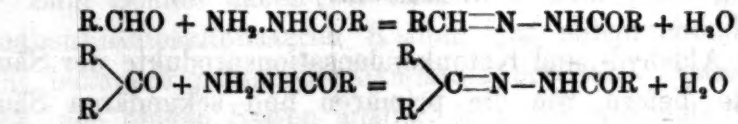
[3]) Vgl. Ann. Chem. Spl. 7, 122; Ber. 6, 1019, 1392; Ber. 7, 624; Ber. 18, 1740; Ber. 23, 104, 3039; Ber. 28, 432, 2352; Am. Ch. Journ. 12, 493; Am. Ch. Journ. 18, 381.

zunächst wohl nur dann mehr oder weniger einwandfrei feststellen lassen, wenn die beiden isomeren Formen gefaßt und deren Umsetzungen studiert werden können. Solange die Frage, ob Austausch oder Anlagerung und Abspaltung für die allgemeine Betrachtungsweise nicht entschieden ist, wird man die Bildung von Benzimidoäther unter Zugrundelegung der beiden Formeln



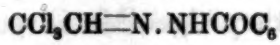
deuten können. Die Frage bezüglich der Konstitution der Metallverbindungen der Aldehyd- und Ketonkondensationsprodukte der Säurehydrazide soll also auch eine offene bleiben, und es soll die jeweilig zur papiernen Erklärung geeignetste Form gewählt werden.

Die verschiedensten Aldehyd- und Ketonkondensationsprodukte der Säurehydrazide sind schon von Curtius und seinen Schülern dargestellt worden:

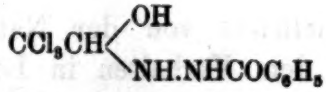


und die Acidylhydrazone sind hervorragend zur Charakterisierung der Aldehyde geeignet.

Es gelang uns, bei der Einwirkung von Chloralhydrat auf Benzhydrazid neben dem Kondensationsprodukt



das (wohl allgemein zunächst entstehende, aber unbeständige) Additionsprodukt[1])



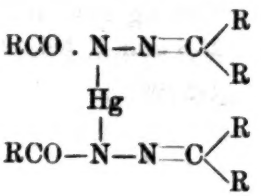
zu fassen, und die entsprechende Verbindung konnte aus Benzophenon und Benzhydrazid unter den geeigneten Bedingungen gewonnen werden.

Die Metallverbindungen der Aldehyd- und Ketonkondensationsprodukte der Säurehydrazide wurden im allgemeinen in der Weise gewonnen, daß zur alkoholischen Lösung dieser die berechnete Menge Natriumäthylat, dann Silbernitrat bezw.

[1]) Vgl. Chloralhydroxylamin Ber. 25, 702 (1892).

Quecksilberchlorid zugegeben wurde, wobei Verbindungen von der Zusammensetzung

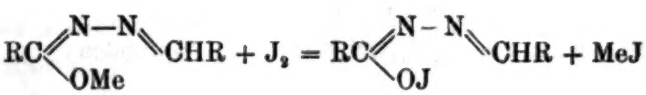
$$R.CO.NAg.N{=}CHR$$
$$R.CO.N(HgCl)N{=}CHR$$

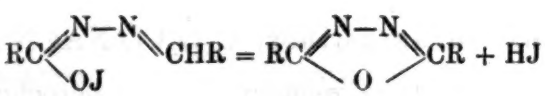


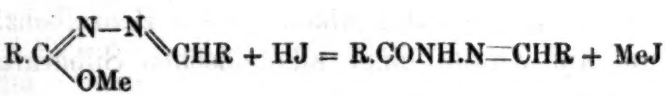
erhalten wurden.

Die Silberverbindungen sind zum Teil so unbeständig, daß sie nur im Augenblick der Fällung weiß erhalten werden, sich dann innerhalb ganz kurzer Zeit unter Schwarzfärbung zersetzen.

Die Einwirkung von Säurechloriden auf die erwähnten Metallverbindungen ergibt Dihydrofurodiazolabkömmlinge[1]), die von Jod Furodiazole bezw. Bisfurodiazole.[2]) Für die Bildung dieser ist unter Bezugnahme auf das eingangs erwähnte auch ein Reaktionsverlauf im Sinne der Gleichungen:







in betracht zu ziehen.

Kondensationsprodukte und Metallverbindungen derselben.

Das aus Benzhydrazid und Benzaldehyd nach Curtius und Struve[3]) dargestellte

---

[1]) Dies. Journ. [2] **68**, 417 (1903).
[2]) Vgl. das. **68**, 138 (1903).
[3]) Dies. Journ. [2] **50**, 295 (1894).

Benzalbenzhydrazid, $C_6H_5CONH.N:CH.C_6H_5$,

bildet, aus Alkohol kristallisiert, farblose Nadeln, schmilzt bei 206° und destilliert sowohl im Vakuum, wie bei gewöhnlichem Drucke[1]) fast unzersetzt.

0,2010 g Substanz gaben 0,0961 g H_2O und 0,5533 g CO_2.
0,2222 g Substanz gaben 23,8 ccm N bei 12° und 752,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}ON_2$:	Gefunden:
C	75,00	75,08 %
H	5,40	5,36 „
N	12,50	12,58 „.

Benzalbenzhydrazidnatrium, $C_6H_5CO.N.Na.N=CHC_6H_5$.

Benzalbenzhydrazid gab in möglichst konzentrierter alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumalkoholat versetzt, auch nach mehrtägigem Stehen keine kristallinische Ausscheidung. Das durch Ätherzusatz als weißes, in Äther unlösliches, in Alkohol und Wasser leicht lösliches Pulver gefällte Natriumsalz zeigte einen Natriumgehalt, der nur annähernd mit dem für Benzalbenzhydrazidnatrium berechneten übereinstimmte.

0,2744 g Substanz gaben 0,0710 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}ON_2Na$:	Gefunden:
Na	9,35	8,38 %.

Benzalbenzhydrazidsilber, $C_6H_5CO.NAg.N:CH.C_6H_5$.

Aus einer mit etwas weniger als der berechneten Menge Natriumalkoholat versetzten alkoholischen Benzalbenzhydrazidlösung fiel auf Zusatz einer alkoholischen Silbernitratlösung die weiße Silberverbindung aus.

Der Niederschlag wurde nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Benzalbenzhydrazidsilber bildet nach dem Zerreiben ein weißes, am Lichte sich bald bräunendes Pulver, welches schon etwas über 100° sich zu zersetzen beginnt.

0,0585 g Substanz gaben 0,0190 g Ag.
0,0925 g Substanz gaben 6,9 ccm N bei 16° und 750 mm Druck.

---

[1]) Es ist nur schwacher Geruch nach Benzonitril wahrzunehmen.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}ON_2Ag$:	Gefunden:
Ag	32,62	32,47 %
N	8,45	8,57 „.

HgCl-Verbindung des Benzalbenzhydrazids, $C_6H_5CON(HgCl)N:CH.C_6H_5$.

Eine alkoholische Lösung von 10 g Benzalbenzhydrazid wurde mit der berechneten Menge Natriumalkoholat (1 g Na entsprechend) versetzt und aus der schwach gelb gefärbten Natriumsalzlösung mittels alkoholischer Quecksilberchloridlösung die HgCl-Verbindung des Benzalbenzhydrazids gefällt.

Diese stellte nach dem Auswaschen und Trocknen ein weißliches, kristallinisches, in Alkohol schwer lösliches Pulver dar.

0,2015 g Substanz gaben 0,0655 g AgCl.
0,7940 g Substanz gaben 0,4042 g HgS.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}ON_2HgCl$:	Gefunden:
Cl	7,74	8,06 %
Hg	43,61	43,88 „.

p-Tolylalbenzhydrazid, $C_6H_5CONH.N:CH.C_6H_4CH_3$.

Eine kaltgesättigte wäßrige Benzhydrazidlösung wurde mit der äquimolekularen Menge p-Tolylaldehyd geschüttelt und das entstandene Kondensationsprodukt aus Alkohol umkristallisiert.

p-Tolylbenzhydrazid stellt farblose, stark lichtbrechende Nadeln vom Schmelzp. 155° dar, ist in Alkohol leicht, kaum in Äther und nicht in Wasser löslich.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Benzhydrazid und p-Tolylaldehyd gespalten.

0,1988 g Substanz gaben 20,6 ccm N bei 17° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N	11,80	11,86 %.

p-Tolylalbenzhydrazidsilber, $C_6H_5CO.NAg.N:CH.C_6H_4CH_3$.

Die alkoholische Lösung des p-Tolylalbenzhydrazids wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge Natriumalkoholat gemischt und aus der jetzt gelblich gefärbten Flüssigkeit

durch Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung das Silbersalz ausgefällt.

Weißes Pulver, welches sich am Lichte nur wenig dunkel färbt und bei etwa 180° unter Braunfärbung zersetzt.

0,0968 g Substanz gaben 0,0303 g Ag.
0,1164 g Substanz gaben 8,3 ccm N bei 16° und 762 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}ON_2Ag$:	Gefunden:
Ag	31,30	31,30 %
N	8,12	8,33 „.

Furalbenzhydrazid, $C_6H_5CONH.N:CH.C_4H_3O$,

wurde durch Schütteln einer wäßrigen Benzhydrazidlösung mit der berechneten Menge Furol erhalten. Furalbenzhydrazid stellt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol farblose, stark lichtbrechende Nadeln vom Schmelzp. 182° dar, während Minunni und Carta Satta[1]) den Schmelzpunkt etwas niedriger, zu 179° angeben.

0,1631 g Substanz gaben 19,2 ccm N bei 17° und 741 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2N_2$:	Gefunden:
N	13,08	13,32 %.

Furalbenzhydrazidsilber, $C_6H_5CONAg.N:CH.C_4H_3O$.

Das durch vorsichtigen Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung zu einer mit weniger als der berechneten Menge Natriumalkoholat versetzten Furalbenzhydrazidlösung entstehende Furalbenzhydrazidsilber stellt ein gelbliches, langsam am Lichte dunkler werdendes Pulver dar.

0,1057 g Substanz gaben 0,0358 g Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_9O_2N_2Ag$:	Gefunden:
Ag	33,64	33,85 %.

Benzalacethydrazid, $CH_3CONH.N:CH.C_6H_5$,

welches von Schöfer und Schwan[2]) aus Benzaldehyd und Acethydrazid dargestellt wurde, entstand beim Schütteln der wäßrigen Lösung des nach Curtius und Franzen[3]) aus Eisessig und Hydrazinhydrat erhaltenen Rohproduktes mit Benz-

---

[1]) Gazz. Chim. **29**, II, 377 (1899).
[2]) Dies. Journ. [2] **51**, 185 (1895).
[3]) Ber. **35**, 3239 (1902).

aldehyd und zeigte, aus Alkohol umkristallisiert, den angegebenen Schmelzp. 134°.

0,1996 g Substanz gaben 30,1 ccm N bei 14,5° und 744 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_{10}ON_2$:	Gefunden:
N	17,28	17,32 %

Benzalacethydrazidsilber, $CH_3CO.NAg.N:CH.C_6H_5$.

Eine alkoholische Lösung von 10 g Benzalacethydrazid wurde mit 1,3 g (ber. 1,4 g) Natrium als Alkoholat versetzt und aus der warmen Mischung durch Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung das weiße Silbersalz gefällt, welches sich während des Absaugens und Auswaschens dunkler färbte.

Benzalacethydrazidsilber stellt ein mehr oder weniger dunkel gefärbtes Pulver dar, welches sich bei 227° unter Gasentwicklung zersetzt.

I. 0,4138 g Substanz gaben 0,1724 g Ag.
II. 0,3259 g Substanz gaben 0,1290 g Ag.
0,1836 g Substanz gaben 17,5 ccm N bei 17° u. 749 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_9ON_2Ag$:	Gefunden: I.	II.
Ag	40,14	41,66	39,59 %
N	11,40	—	10,91 „.

I und II wurde bei verschiedenen Versuchen gewonnen.

HgCl-Verbindung des Benzalacethydrazids, $CH_3CON(HgCl).N:CH.C_6H_5$.

Eine alkoholische Lösung vom Benzalacethydrazidnatrium, bereitet aus 10 g Benzalacethydrazid und 1,4 g Natrium (in Form von Natriumäthylat), wurde mit einer alkoholischen Lösung von 16,7 g Quecksilberchlorid versetzt.

Der sich sofort ausscheidende Niederschlag stellte nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen ein weißes, kristallinisches Pulver dar.

0,7827 g Substanz gaben 0,4600 g HgS.
0,2392 g Substanz gaben 0,0832 g AgCl.
0,1447 g Substanz gaben 9,0 ccm N bei 17° und 756 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_9ON_2HgCl$:	Gefunden:
Hg	50,44	50,66 %
Cl	8,95	8,61 „
N	7,06	7,17 „.

Acetalbenzhydrazid, $C_6H_5CONH.N:CH.CH_3$.

Eine gekühlte wäßrige Lösung von Benzhydrazid wurde mit Acetaldehyd geschüttelt. Unter schwachem Erwärmen schied sich Acetalbenzhydrazid aus, welches aus Alkohol in weißen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 162° kristallisierte.

Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther.

0,2352 g Substanz gaben 34,9 ccm N bei 15° und 760 mm Druck.
0,2110 g Substanz gaben 0,1248 g H_2O und 0,5135 g CO_2.

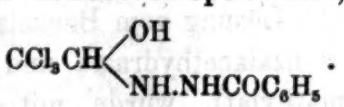
	Berechnet für $C_9H_{10}ON_2$:	Gefunden:
N	17,28	17,37 %
H	6,17	6,63 „
C	66,67	66,35 „.

Das Silbersalz des Acetalbenzhydrazids konnte nicht dargestellt werden.

Beim Versetzen einer alkoholischen Acetalbenzhydrazidlösung, welche weniger als die berechnete Menge Natriumäthylat enthielt, mit alkoholischer Silbernitratlösung entstand ein weißer Niederschlag, welcher sich infolge eintretender Zersetzung in kurzer Zeit schwarz färbte, so daß von einer weiteren Verarbeitung abgesehen wurde.

Einwirkung von Chloral auf Benzhydrazid.

I. Additionsprodukt,



Das Gemisch äquimolekularer Mengen Benzhydrazid und Chloralhydrat bezw. Chloralalkoholat löste sich in Äther beim Erwärmen auf ungefähr 35° innerhalb einiger Minuten auf.

Die nach dem teilweisen Verdunsten des Äthers erhaltenen farblosen, in Alkohol und Äther leicht löslichen Kristalle schmolzen bei 72°, wurden dann wieder fest und schmolzen erst bei etwa 194° wieder.

0,2597 g Substanz gaben 22,3 ccm N bei 15° und 758 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_9O_2N_2Cl_3$:	Gefunden:
N	9,87	10,02 %.

II. Kondensationsprodukt.

Chloralbenzhydrazid, $CCl_3CH{=}NNHCOC_6H_5$.

Beim Erhitzen des Additionsproduktes über 72° oder beim Zusammenschmelzen berechneter Mengen Benzhydrazid und Chloralhydrat bezw. Chloralalkoholat auf dem Wasserbade entstand eine feste Masse.

Aus Alkohol wurden feine, farblose Nadeln von Chloralbenzhydrazid erhalten, welche bei 194° unter Zersetzung schmelzen, leicht in Alkohol, schwer in Äther und in Wasser fast nicht löslich sind.

Die alkoholische Lösung scheidet auf Zusatz von Silbernitratlösung bereits in der Kälte Chlorsilber ab.

0,2360 g Substanz gaben 21,5 ccm N bei 17° und 757 mm Druck.
0,2976 g Substanz gaben 27 ccm N bei 14° und 756 mm Druck.
0,1986 g Substanz gaben 0,0568 g H_2O und 0,2980 g CO_2.
0,2341 g Substanz gaben 0,0611 g H_2O und 0,3486 g CO_2.
0,3054 g Substanz gaben 0,4940 g AgCl.

	Berechnet für $C_9H_7ON_2Cl_3$:	Gefunden:	
C	40,67	40,92	40,67 %
H	2,63	3,17	2,90 „
N	10,54	10,68	10,61 „
Cl	40,13	40,01	— „.

Einwirkung von Benzophenon auf Benzhydrazid.

I. Additionsprodukt,

$$(C_6H_5)_2C\begin{matrix}OH\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH.NHCOC_6H_5\end{matrix}.$$

Äquimolekulare Mengen Benzhydrazid und Benzophenon wurden einige Stunden lang auf 120° erhitzt.

Aus der alkoholischen Lösung des Reaktionsproduktes schied sich nach einiger Zeit eine geringe Menge des Additionsproduktes in strahlig angeordneten Nadeln aus, die sofort abfiltriert wurden.

Farblose, lichtbrechende, feine Nadeln, welche bei 108° schmelzen und leicht löslich in Alkohol und Äther sind.

0,1936 g Substanz gaben 15,5 ccm N bei 19° und 758 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2N_2$:	Gefunden:
N	8,90	9,16 %.

0,4530 g, einige Tage im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure aufbewahrt, verloren 0,0203 g an Gewicht, berechnet für

$$(C_6H_5)_2C\begin{matrix}OH\\ \diagdown\\ \diagup\\ NH.NHCOC_6H_5\end{matrix} - H_2O = (C_6H_5)_2C{=}N.NHCOC_6H_5$$

0,0256 g.

Das verwittert aussehende Kristallpulver schmolz etwas höher, bei 113°.

II. Kondensationsprodukt, $(C_6H_5)_2C{=}N.NHCOC_6H_5$.

Benzophenonbenzhydrazid stellten Curtius und Rauterberg[1]) durch Erwärmen von Diphenylmethylenhydrazin mit Benzoësäureanhydrid dar. Um dasselbe, von Benzhydrazid ausgehend, zu gewinnen, wurden 13,6 g Benzhydrazid mit 18,2 g Benzophenon innig verrieben und 8 Stunden lang im Bombenrohr auf 120° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe war kein Druck bemerkbar. Die gebildete zähflüssige Masse wurde in wenig Alkohol gelöst und der nach einigem Stehen ausgeschiedene Kristallkuchen nach Abgießen der Mutterlaugen aus Alkohol umkristallisiert, wobei die charakteristischen, derben, harten Kristalle des Benzophenonbenzhydrazids gewonnen wurden. Schmelzp. 116,5°.

Benzophenonbenzhydrazidsilber,

$$C_6H_5CO.NAg.N:C\begin{matrix}C_6H_5\\ \diagup\\ \diagdown\\ C_6H_5\end{matrix},$$

wurde durch Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung zu einer mit der berechneten Menge Natriumalkoholat versetzten Benzophenonbenzhydrazidlösung als gelblicher Niederschlag gefällt, welcher abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet, ein gelblichweißes, ziemlich lichtbeständiges Pulver darstellte.

0,1692 g Substanz gaben 0,0450 g Ag.

0,1306 g Substanz gaben 7,8 ccm N bei 14° und 762 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}ON_2Ag$:	Gefunden:
Ag	26,53	26,59 %
N	6,88	7,04 „ .

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 198 (1891).

Benzophenonbenzhydrazidquecksilber,

$$C_6H_5CO.N{-}N:C(C_6H_5)_2$$
$$\quad\quad\quad

Glyoxaldibenzoylosazonnatrium,

$$\begin{array}{l} C_6H_5CONa-N{=}CH \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5CONa-N{=}CH \end{array}.$$

Glyoxaldibenzoylosazon wurde mit Alkohol angerieben und mit der für zwei Atome Natrium berechneten Menge Natriumalkoholat versetzt und erwärmt, wobei Lösung eintrat. Während des Erkaltens schieden sich orangegelbe, glänzende Nadeln aus, welche in Alkohol und Wasser löslich sind.

Lufttrocken analysiert wurden Zahlen gefunden, welche für ein Salz der Zusammensetzung

$$C_{16}H_{12}O_2N_4Na_2 + C_2H_5OH$$

sprechen.

I. 0,1599 g Substanz gaben 0,0582 g Na_2SO_4.
II. 0,4201 g Substanz gaben 0,1465 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2N_4Na_2.C_2H_5OH$:	Gefunden: I.	II.
Na	11,98	11,8	11,3 %

0,8960 g Salz II. verloren nach vierstündigem Trocknen bei 120° 0,1236 g Gewicht = 13,80 %, berechnet 11,98 %.

0,1584 g dieses Salzes gaben 0,0646 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2N_4Na_2$:	Gefunden:
Na	13,61	13,22 %

Glyoxaldibenzoylosazonsilber,

$$\begin{array}{l} C_6H_5CONAg.N{=}CH \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5CONAg.N{=}CH \end{array}.$$

10 g Glyoxaldibenzoylosazon wurden mit der zwei Atomen Natrium entsprechenden Menge Natriumalkoholat in Alkohol versetzt, und zu der heiß filtrierten Lösung, nachdem dieselbe etwas, jedoch nicht bis zur Ausscheidung des Natriumsalzes abgekühlt war, alkoholische Silbernitratlösung (5,3 g $AgNO_3$ entsprechend) gegeben, worauf die Silberverbindung als dunkelgrüngelber Niederschlag ausfiel.

Derselbe wurde nach längerem Stehen an einem vor Licht geschützten Orte abfiltriert, ausgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Die dunklen Massen gaben nach dem Verreiben ein etwas helleres, blaugrün schimmerndes Pulver, das in Alkohol, Äther und Wasser unlöslich war.

I. 0,1960 g Substanz gaben 0,0825 g Ag.
0,1240 g Substanz gaben 0,0522 g Ag.
II. 0,1672 g Substanz gaben 0,0708 g Ag.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2N_4Ag_2$:	Gefunden: I.	II.
Ag	42,44	42,09	42,34 %
		42,1	— „ .

I. und II. wurden bei verschiedenen Versuchen erhalten.

Die Quecksilberverbindung des Glyoxaldibenzoylosazons

wurde beim Versetzen einer mit der für zwei Atome berechneten Menge Natrium als Alkoholat bewirkten Lösung von Glyoxaldibenzoylosazon mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung als orangefarbener Niederschlag gefällt.

Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen wurde ein helleres Pulver erhalten, dessen Analyse annähernd der Formel

$$C_{16}H_{12}O_2N_4Hg.2C_2H_5OH$$

entsprechende Zahlen ergab.

0,6641 g Substanz gaben 0,2554 g HgS.
0,1712 g Substanz gaben 14,8 ccm N bei 17,5° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_2N_4Hg.2C_2H_5OH$:	Gefunden:
Hg	34,24	33,14 %
N	9,6	10,02 „ .

Benzildibenzoylosazon,

$$C_6H_5C{=}N{-}NH.CO.C_6H_5$$
$$\vert$$
$$C_6H_5C{=}N{-}NH.CO.C_6H_5$$

wurde nach der von Curtius und Struve[1]) angegebenen Methode dargestellt.

Schmelzp. 206°.

0,1895 g Substanz gaben 20,6 ccm N bei 19,5° und 763 mm Druck.

	Berechnet für $C_{28}H_{22}O_2N_4$:	Gefunden:
N	12,56	12,53 %.

Mononatriumsalz des Benzildibenzoylosazons,

$$C_6H_5C{=}N{-}NNa.CO.C_6H_5$$
$$\vert$$
$$C_6H_5C{=}N{-}NH.CO.C_6H_5$$

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 307 (1894).

10 g Benzildibenzoylosazon wurden mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Alkohol übergossen und mit der einem Atom Natrium (0,5 g) entsprechenden Menge Natriumalkoholat versetzt.

Die durch Erwärmen auf dem Wasserbade erhaltene Lösung wurde filtriert, die sich ausscheidenden Kristalle abgesaugt, mit Alkohol und Äther ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Das Mononatriumsalz des Benzildibenzoylosazons stellt schön glänzende Nadeln dar, welche in Alkohol und Wasser löslich sind.

0,2984 g Substanz gaben 0,0439 g Na_2SO_4.
0,2190 g Substanz gaben 0,0328 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{28}H_{21}O_2N_4Na$:	Gefunden:	
Na	4,91	4,76	4,85 %

Dinatriumsalz des Benzildibenzoylosazons,

$$C_6H_5C{=}N{-}NNa.CO.C_6H_5$$
$$|$$
$$C_6H_5C{=}N{-}NNa.CO.C_6H_5$$

Wurden 10 g Benzildibenzoylosazon mit der zwei Atomen entsprechenden Menge Natrium (1,0 g) als Alkoholat versetzt und unter Zusatz von heißem Alkohol bis zur Lösung erwärmt, so schieden sich beim Erkalten gelbgefärbte Kristalle aus.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab einen Natriumgehalt, welcher der Formel

$$C_{28}H_{20}O_2N_4Na_2 . 2C_2H_5OH$$

ziemlich entspricht.

I. 0,5521 g Substanz gaben 0,1357 g Na_2SO_4.
II. 0,7387 g Substanz gaben 0,1826 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{28}H_{20}O_2N_4Na_2.2C_2H_5OH$:	Gefunden: I.	II.
Na	7,9	7,96	8,0 %

Die zur Analyse I. und II. verwandten Produkte entstammten verschiedenen Versuchen.

1,0560 g Salz I verloren nach vierstündigem Trocknen bei 120° 0,1588 g Gewicht = 15,04 %, berechnet 15,81 %.

0,2547 g dieses Salzes gaben 0,0704 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{28}H_{20}O_2N_4Na_2$:	Gefunden:
Na	9,39	8,95 %

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heißem Alkohol wurde der Natriumgehalt geringer und näherte sich dem für die Mononatriumverbindung berechneten Werte.

I. 0,3752 g Substanz (nach zweimaligem Umkristallisieren) gaben 0,0630 g Na_2SO_4.

II. 0,2424 g Substanz (nach viermaligem Umkristallisieren) gaben 0,0366 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{28}H_{21}O_2N_4Na$:	Gefunden: I.	II.
Na	4,91	5,4	4,9 %.

Das Monosilbersalz des Benzildibenzoylosazons,

$$\begin{matrix} C_6H_5C{=}N{-}NAg\,CO.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5C{=}N{-}NH.CO.C_6H_5 \end{matrix},$$

wurde beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Mononatriumsalzes mit der berechneten Menge alkoholischer Silbernitratlösung erhalten.

Der Niederschlag stellte ausgewaschen und getrocknet ein amorphes, hellgelbes, lichtbeständiges Pulver dar.

0,1472 g Substanz gaben 0,0281 g Ag.
0,1432 g Substanz gaben 12,7 ccm N bei 16° und 762 mm Druck.
0,2400 g Substanz gaben 0,0844 g H_2O und 0,5328 g CO_2.

	Berechnet für $C_{28}H_{21}O_2N_4Ag$:	Gefunden:
Ag	19,53	19,09 %
C	60,75	60,55 „
H	3,79	3,90 „
N	10,12	10,37 „.

Disilbersalz des Benzildibenzoylosazons,

$$\begin{matrix} C_6H_5C{=}N{-}NAg.CO.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5C{=}N{-}NAg.CO.C_6H_5 \end{matrix}.$$

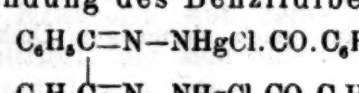
Wurde zu einer alkoholischen Lösung von 10 g Benzildibenzoylosazon die für zwei Atome Natrium berechnete Menge Natriumalkoholat (1 g Na) zugegeben und dann mit 3,5 g Silbernitrat in alkoholischer Lösung versetzt, so entstand ein dunkelgrüner Niederschlag, welcher abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet nach dem Verreiben ein etwas helleres, schweres Pulver bildete.

0,2490 g Substanz gaben 0,0707 g Ag.

	Berechnet für $C_{28}H_{20}O_2N_4Ag_2$:	Gefunden:
Ag	32,72	28,39 %.

Ob etwas Monosilbersalz beigemengt ist oder vielleicht ein alkoholhaltiges Salz vorliegt, wurde nicht weiter untersucht.

HgCl-Verbindung des Benzildibenzoylosazons,



Zu einer heißen alkoholischen Lösung von Benzildibenzoylosazonnatrium, erhalten aus 10 g Benzildibenzoylosazon und der für zwei Atome Natrium berechneten Menge Natriumalkoholat, wurden 11,1 g Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung gefügt und der nach dem Erkalten abgeschiedene Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

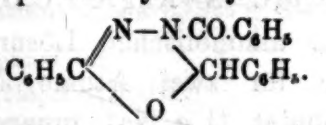
Das gewonnene grauweiße, kristallinische Pulver enthielt Chlor und ergab bei der Analyse für die oben gegebene Formel annähernd stimmende Zahlen.

0,6700 g Substanz gaben 0,3212 g HgS.
0,3128 g Substanz gaben 0,0906 g AgCl.
0,3096 g Substanz gaben 0,0908 g AgCl.
0,2430 g Substanz gaben 12,8 ccm N bei 16° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_{28}H_{20}O_2N_4Hg_2Cl_2$:	Gefunden:	
Hg	43,72	41,3	— %
Cl	7,75	7,16	7,26 „
N	6,12	5,98	— „.

Dihydrofurodiazolbildung bei Einwirkung von Säurechloriden auf die Silbersalze der Säurehydrazone.

aa$_1$-Diphenyl-b$_1$-benzoyldihydrofuro-bb$_1$-diazol,



20 g Benzalbenzhydrazidsilber wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen Erlenmeyerschen Kolben in über Natriumdraht getrocknetem Äther suspendiert nnd hierzu etwas weniger als die berechnete Menge Benzoylchlorid gegeben.

Nach vierstündigem Kochen auf dem Wasserbade wurde von gebildetem Chlorsilber und unverändertem Benzalbenzhydrazidsilber abfiltriert und das ätherische Filtrat im Vakuum-

exsikkator langsam eingeengt. Nach einiger Zeit schieden sich derbe Kristalle von Diphenylbenzoyldihydrofurodiazol aus. Ausbeute 8,5 g.

Hier wie bei den folgenden Versuchen ist ein Überschuß von Säurechlorid und Zutritt von Feuchtigkeit sorgfältigst zu vermeiden, weil sonst Verseifung der sich bildenden dihydrierten Furodiazole eintritt.

Diphenylbenzoyldihydrofurodiazol bildet farblose, derbe Kristalle, welche bei 138° schmelzen und in Alkohol leicht, schwieriger in Äther, unlöslich in Wasser sind.

0,2796 g Substanz gaben 20,5 ccm N bei 16° und 766 mm.
0,2280 g Substanz gaben 0,1016 g H_2O und 0,6415 g CO_2.
0,1437 g Substanz gaben 0,0605 g H_2O und 0,4043 g CO_2.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_2N_2$:	Gefunden:	
C	76,82	76,74	76,73 %
H	4,87	4,99	4,72 „
N	8,53	8,61	— „.

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol.

Berechnet:	Gefunden:	
328	309	290.

Diphenylbenzoyldihydrofurodiazol gibt auf Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung keine schwer lösliche Doppelverbindung. Es reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung auch beim Kochen nicht, wohl nach Zusatz von etwas Natronlauge.

Durch verdünnte Säuren wird Diphenylbenzoyldihydrofurodiazol gespalten in Dibenzhydrazid und Benzaldehyd.

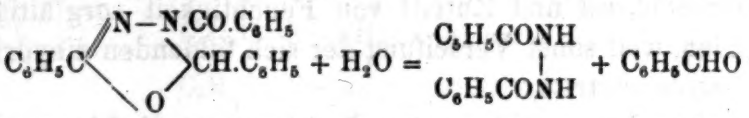
2 g Diphenylbenzoyldihydrofurodiazol wurden mit verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und der mit den Wasserdämpfen übergehende Benzaldehyd in Hydrazinsulfatlösung zwecks Bildung von Benzalazin aufgefangen.

Das auf vorher getrocknetem und gewogenem Filter gesammelte Benzalazin wog 0,618 g; berechnet 0,634 g.

Von der im Destillationskolben befindlichen Flüssigkeit wurde das ausgeschiedene Dibenzhydrazid getrennt und das Filtrat mit Benzaldehyd ausgeschüttelt, wobei noch gewisse Mengen Benzalbenzhydrazid und Benzalazin gewonnen wurden, indem ein Teil des zunächst entstandenen Dibenzhydrazids weiter zu Benzhydrazid und Hydrazin verseift worden war.

Letzteres läßt sich bei Anwendung verdünnter Salzsäure und kürzerer Dauer des Erhitzens unter Durchleiten von Wasserdampf vermeiden.

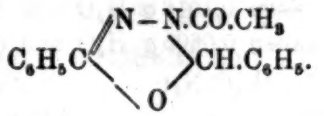
Spaltung tritt also im Sinne der Gleichung



Diphenylbenzoyldihydrofurodiazol Dibenzhydrazid Benzaldehyd

ein.

aa$_1$-Diphenyl-b$_1$-acetyldihydrofuro-bb$_1$-diazol,



Zu 20 g sorgfältigst getrocknetem und fein verriebenem Benzalbenzhydrazidsilber, in Tetrachlorkohlenstoff suspendiert, wurden 4 g (ber. 4,7 g) Acetylchlorid gegeben, und einige Zeit in gut verkorkter Flasche geschüttelt.

Die von gebildetem Chlorsilber und nicht verändertem Benzalbenzhydrazidsilber abfiltrierte Tetrachlorkohlenstofflösung hinterließ beim Eindunsten etwa 10 g nach Benzaldehyd riechendes Öl, aus welchem sich nach einigem Stehen farblose Kristalle von Diphenylacetyldihydrofurodiazol in guter Ausbeute abschieden.

Aus Alkohol umkristallisiert, stellt Diphenylacetyldihydrofurodiazol farblose Nadeln dar, welche bei 98° schmelzen, leicht in Alkohol, schwerer in Äther und kaum in Wasser löslich sind.

0,1772 g Substanz gaben 16,3 ccm N bei 14,5° und 766 mm Druck.
0,2148 g Substanz gaben 19,6 ccm N bei 16,5° und 765,7 mm Druck.
0,1437 g Substanz gaben 0,0681 g H_2O und 0,3794 g CO_2.

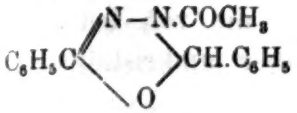
	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:		
C	72,18	72,01	—	%
H	5,26	5,31	—	„
N	10,52	10,86	10,73	„.

Diphenylacetyldihydrofurodiazol reduziert beim Kochen ammoniakalische Silbernitratlösung nur schwach, lebhaft nach Zusatz von verdünnter Natronlauge.

Mit verdünnter Salzsäure in alkoholischer Lösung kurze

Zeit gekocht, scheiden sich nach dem Erkalten farblose Kristalle von Benzalbenzhydrazid, Schmelzp. 206°, aus.

Es beruht dies auf der leichten Spaltbarkeit des Diphenylacetyldihydrofurodiazols in Benzaldehyd und Acetbenzhydrazid



$$+ H_2O = C_6H_5CONH.NH.COCH_3 + C_6H_5CHO,$$

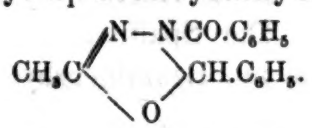
dann des letzteren in Essigsäure und Benzhydrazid, welches beim Erkalten der Flüssigkeit mit dem noch vorhandenen Benzaldehyd Benzalbenzhydrazid liefert.

Zum Beweis wurde reines Acetbenzhydrazid in alkoholischer Lösung mit Salzsäure ebenfalls kurze Zeit gekocht und Benzaldehvd zugefügt. Beim Erkalten schieden sich Kristalle von Benzalbenzhydrazid aus.

Eine Zersetzung des Acetbenzhydrazids läßt sich vermeiden, wenn man die Spaltung durch wenig verdünnte Salzsäure und in der Kälte bewirkt.

Eine ätherisch-alkoholische Lösung des Diphenylacetyldihydrofurodiazols wurde mit drei Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und einige Tage lang im Exsikkator stehen gelassen. Nach vorsichtiger Neutralisation mit Ammoniak wurde eingeengt. Aus dem öligen, nach Benzaldehyd riechenden Rückstande wurden dann Kristalle vom Schmelzp. 170°, Acetbenzhydrazid, erhalten.

a-Methyl-a_1-phenyl-b_1-benzoyldihydrofuro-bb_1-diazol



Dieses mit Diphenylacetyldihydrofurodiazol isomere Dihydrofurodiazol wurde gewonnen, indem zu 10 g in trockenem Äther suspendiertem Benzalacethydrazidsilber 4 g (ber. 5,2 g) Benzoylchlorid tropfenweise unter stetigem Umrühren zugegeben, und zugleich durch Einstellen in warmes Wasser der Äther zum gelinden Sieden erhitzt wurde. Nach sechsstündigem Erwärmen wurde von dem gebildeten Chlorsilber und unveränderten Silbersalz abfiltriert und das Filtrat im Vakuum

eingeengt; die sich zunächst ausscheidenden Kristalle von Benzalacethydrazid wurden nach Zugabe von Äther abfiltriert und die Mutterlaugen weiter eingedampft.

Der verbleibende ölige Rückstand schied nach einigen Tagen im Eisschrank prächtige, farblose, derbe Kristalle von Methylphenylbenzoyldihydrofurodiazol aus, die roh bei 52°, aus einem Gemisch von Alkohol und Äther umkristallisiert, bei 53° schmolzen. Ausbeute 3,7 g.

Dieselben sind leicht in Alkohol, etwas schwerer in Äther, kaum in Wasser löslich.

0,1007 g Substanz gaben 9,0 ccm N bei 15° und 764 mm Druck.
0,1565 g Substanz gaben 0,0724 g H_2O und 0,4143 g CO_2.

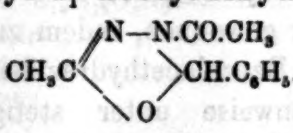
	Berechnet für $C_{18}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
C	72,18	72,2 %
H	5,26	5,14 „
N	10,52	10,52 „.

Methylphenylbenzoyldihydrofurodiazol reduziert leichter als das isomere Diphenylacetyldihydrofurodiazol ammoniakalische Silbernitratlösung. Die Reduktion tritt nach Zusatz von verdünnter Natronlauge besonders lebhaft ein.

Analog der isomeren Verbindung entsteht beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Benzaldehyd und Acetbenzhydrazid, aus letzterem weiter durch Abspaltung der Acetylgruppe Benzhydrazid. Dieses vereinigt sich mit dem abgespaltenen Aldehyd und Benzalbenzhydrazid vom Schmelzp. 206° fällt aus.

Auch hier wurde durch Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure zu einer ätherischen Lösung des Methylphenylbenzoyldihydrofurodiazols etwas Acetbenzhydrazid vom Schmelzpunkt 170° erhalten. Die Spaltung verläuft hier so leicht, daß in der Hauptsache nur Benzalbenzhydrazid gebildet wurde.

a-Methyl-a_1-phenyl-b_1-acetyldihydrofuro-bb_1-diazol,



Zu 10 g in Äther suspendiertem Benzalacethydrazidsilber wurden 2,5 g (ber. 2,9 g) Acetylchlorid zugetropft, die Mischung dabei beständig geschüttelt und durch warmes Wasser in gelindem Sieden erhalten.

Nach zwei Stunden wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuumexsikkator eingeengt.

Das ausgeschiedene Methylphenylacetyldihydrofurodiazol schmolz, aus Alkohol umkristallisiert, bei 91° und stellt feine, weiße Nadeln dar, die in Alkohol, Äther und heißem Wasser löslich sind.

Ausbeute 3,5 g = ca. 50 %.[1])

0,1210 g Substanz gaben 14,25 ccm N bei 16° und 762 mm Druck.
0,1873 g Substanz gaben 0,1052 g H_2O und 0,4429 g CO_2.

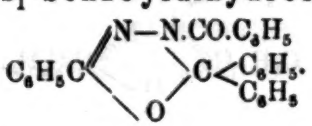
	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2N_2$:	Gefunden:
C	64,70	64,49 %
H	5,38	6,24 „
N	13,72	13,77 „ .

Methylphenylacetyldihydrofurodiazol reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte nach längerem Stehen, beim Kochen, insbesondere auf Zusatz weniger Tropfen Natronlauge lebhaft.

Wird seine alkoholische Lösung mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure 2—3 Tage lang stehen gelassen, so scheiden sich Kristalle aus, aus welchen nach mehrfachem Umkristallisieren Diacethydrazid vom Schmelzpunkt 138° und Benzalacethydrazid vom Schmelzpunkt 134° isoliert werden konnten.

Kocht man dagegen die alkoholische Lösung mit verdünnter Salzsäure, bis der abgespaltene Benzaldehyd entfernt ist, so scheiden sich nach einiger Zeit Kristalle von Hydrazinchlorhydrat aus, welche beim Schütteln in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd Benzalazin lieferten. Das zunächst gebildete Diacethydrazid zerfällt eben leicht in Essigsäure und Hydrazin.

aa$_1$-Triphenyl-b$_1$-benzoyldihydrofuro-bb$_1$-diazol,



10 g in trockenem Äther suspendiertes Benzophenonbenzhydrazidsilber wurden mit der berechneten Menge Ben-

[1]) Die Ausbeute läßt sich wohl verbessern, wenn ganz salzsäurefreies Acetylchlorid zur Anwendung kommt. Claisen [Ber. 33, 1242 (1900)] empfiehlt als geeignete Methode, Acetylchlorid über Dimethylanilin zu destillieren.

zoylchlorid (3,4 g) versetzt und die Mischung längere Zeit geschüttelt.

Nach mehrstündigem Stehen wurde filtriert und das gebildete Chlorsilber nochmals mit Äther ausgezogen. Beim Verdunsten der ätherischen Auszüge hinterblieb eine weiße Masse (9 g), welche, wieder mit Äther aufgenommen, bis auf einen geringen Rest, der als Dibenzhydrazid identifiziert wurde, in Lösung ging.

Aus dieser scheiden sich beim langsamen Verdunsten derbe Kristalle, aus einer heißen alkoholischen Lösung während des Erkaltens farblose, feine Nadeln von Triphenylbenzoyldihydrofurodiazol aus. Dieselben schmelzen bei 131°, sind leicht in Alkohol, etwas schwerer in Äther und nicht in Wasser löslich.

Ausbeute 6,4 g = etwa 80 %.

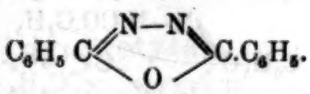
0,1702 g Substanz gaben 10,6 ccm N bei 22° und 756 mm Druck.
0,1966 g Substanz gaben 0,0962 g H_2O und 0,5760 g CO_2.
0,1356 g Substanz gaben 0,0654 g H_2O und 0,3976 g CO_2.

	Berechnet für $C_{27}H_{20}O_2N_2$:	Gefunden:	
C	80,2	79,90	79,97 %
H	4,9	5,43	5,35 „
N	6,93	7,01	— „.

Triphenylbenzoyldihydrofurodiazol reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung erst nach Zusatz von Natronlauge in der Hitze; wird durch verdünnte Säuren in Dibenzhydrazid und Benzophenon gespalten.

Einwirkung von Jod auf die Metallverbindungen der Aldehydsäurehydrazone.

Diphenylfurodiazol,



I. Aus Benzalbenzhydrazidsilber und Jod.

10 g Benzalbenzhydrazidsilber, in trockenem Äther suspendiert, wurden mit der berechneten Menge Jodlösung versetzt, bis zur völligen Entfärbung geschüttelt und filtriert. Das schwach gelb gefärbte Filtrat hinterließ nach dem Verdunsten des Äthers 3 g einer gelblichen, krümmeligen Masse,

aus deren alkoholischer Lösung sich Diphenylfurodiazol in weißen, weichen Nadeln vom Schmelzp. 138° ausschied.

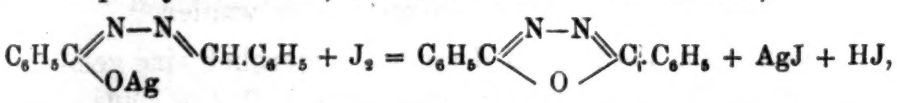
Aus den Mutterlaugen wurde auf Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung die Doppelverbindung des Diphenylfurodiazols mit salpetersaurem Silber erhalten, welche nach Umkristallisieren aus heißem Alkohol bei 275° schmolz.

0,1426 g Substanz gaben 13,57 ccm N bei 18,2° und 754,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{10}ON_2.AgNO_3$:	Gefunden:
N	10,71	10,91 %.

Durch Extraktion des Rückstandes mit heißem Alkohol wurden etwa 3 g zurückgebildetes Benzalbenzhydrazid, Schmelzpunkt 206°, erhalten, während Jodsilber und eventuell nicht angegriffenes Benzalbenzhydrazidsilber ungelöst blieb.

Benzalbenzhydrazidsilber reagiert mit Jod unter Bildung von Diphenylfurodiazol, Jodsilber und Jodwasserstoff,



$$C_6H_5C(N{-}N)(OAg)CH.C_6H_5 + J_2 = C_6H_5C(N{-}N)(O)C.C_6H_5 + AgJ + HJ,$$

letzterer bildet aus einem weiteren Molekül Benzalbenzhydrazidsilber Benzalbenzhydrazid zurück,

$$C_6H_5COAgN.N:CH.C_6H_5 + HJ = C_6H_5COAgN.N:CH.C_6H_5 + AgJ.$$

II. Aus der HgCl-Verbindung des Benzalbenzhydrazids und Jod.

5 g der in Äther suspendierten HgCl-Verbindung des Benzalbenzhydrazids wurden mit der berechneten Menge Jod (1,3 g) in ätherischer Lösung bis zur Entfärbung geschüttelt.

Von dem durch gebildetes Quecksilberjodid rot gefärbten Rückstande wurde abfiltriert, durch Behandeln mit wäßriger Jodkaliumlösung das Quecksilberjodid entfernt und der verbleibende Rest aus Alkohol umkristallisiert.

Die erhaltenen Kristalle waren Benzalbenzhydrazid vom Schmelzp. 206°, welches in einer Menge von 1,3 g zurückgebildet worden war.

Das ätherische Filtrat wurde ebenfalls mit wäßriger Jodkaliumlösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben 1,1 g eines weißlichen, nach Benzaldehyd riechenden Rückstandes, aus dessen alkoholischer Lösung sich nach

längerem Stehen feine Nadeln von Diphenylfurodiazol ausschieden, deren Menge 0,2 g betrug. Aus der Mutterlauge wurde auf Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung die charakteristische Silbernitratdoppelverbindung des Diphenylfurodiazols (0,4 g) erhalten, welche aus heißem Alkohol umkristallisiert, bei 275° schmolz.

III. Durch Oxydation von Benzalbenzhydrazid mit Ferricyankalium oder Amylnitrit.

5 g Benzalbenzhydrazid wurden mit Natronlauge verrieben, mit etwas Wasser verdünnt und die Lösung filtriert.

Das Filtrat, mit nicht zu konzentrierter Ferricyankaliumlösung schwach erwärmt, trübte sich unter Abscheidung weißlicher Flocken, die in Äther aufgenommen wurden.

Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb eine gelbliche, stark nach Benzaldehyd riechende Masse (2,4 g), aus deren alkoholischer Lösung sich feine weiße Nadeln von Diphenylfurodiazol, Schmelzp. 138°, abschieden.

0,1206 g Substanz gaben 13,35 ccm N bei 15° und 762 mm Druck.

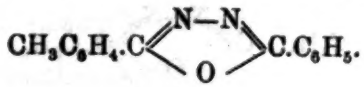
	Berechnet für $C_{14}H_{10}ON_2$:	Gefunden:
N	12,61	12,98 %.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen wurde auf Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung die Silbernitratdoppelverbindung des Diphenylfurodiazols erhalten, welche bei 275° unter Gasentwicklung schmolz.

Eine Mischung von 3 g fein zerriebenem Benzalbenzhydrazid und 3 g Amylnitrit in 30 ccm Äther wurden 24 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt, wobei vollständige Auflösung des Benzalbenzhydrazids eintrat. Nach dem Verdunsten des Äthers und Amylnitrits hinterblieb eine weiße Masse, die, aus Alkohol umkristallisiert, bei 138° schmolz und mit dem bei den früheren Versuchen gewonnenen Diphenylfurodiazol identisch war. Ausbeute 0,5 g.

Aus den Mutterlaugen wurden noch 0,9 g der Silbernitratdoppelverbindung erhalten.

p-Tolylphenylfurodiazol,



10 g p-Tolylalbenzhydrazidsilber wurden in Äther suspendiert und mit weniger als der berechneten Menge Jod (3,3 g statt 3,6 g) bis zur völligen Entfärbung geschüttelt.

Die von gebildetem Jodsilber und nicht in Reaktion getretenem Silbersalz abfiltrierte ätherische Lösung war schwach gelb gefärbt und hinterließ beim Eindunsten im Exsikkator 2,1 g Rückstand. Die weiße, krümelige Masse wurde in Alkohol gelöst, worauf nach längerem Stehen sich farblose Blättchen abschieden, welche bei 126° schmolzen und den für p-Tolylphenylfurodiazol berechneten Stickstoffgehalt zeigten.

0,0505 g Substanz gaben 5,2 ccm N bei 16° und 760 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}ON_2$:	Gefunden:
N	11,86	12,00 %.

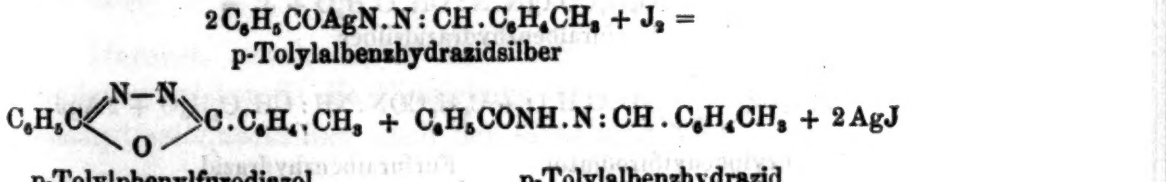
p-Tolylphenylfurodiazol reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung auch beim Kochen nicht.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen fielen auf Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung etwa 2 g der Silbernitratdoppelverbindung des p-Tolylphenylfurodiazols aus. Diese stellt, aus Alkohol umkristallisiert, feine, weiße, silberglänzende Nadeln dar, welche bei 258° unter Zersetzung schmelzen.

0,0967 g Substanz gaben 0,0258 g Ag.
0,2326 g Substanz gaben 20,9 ccm N bei 19° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{12}ON_2.AgNO_3$:	Gefunden:
Ag	26,60	26,68 %
N	10,34	10,33 „.

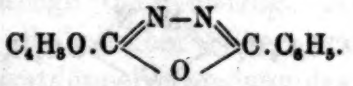
Bei der Extraktion des rückständigen Jodsilbers und Silbersalzes des p-Tolylalbenzhydrazids mit heißem Alkohol wurden reichliche Mengen p-Tolylalbenzhydrazid erhalten, die im Sinne der Gleichung



p-Tolylalbenzhydrazidsilber — p-Tolylphenylfurodiazol — p-Tolylalbenzhydrazid

zurückgebildet worden waren.

Furylphenylfurodiazol,



Zu 6,2 g Furfuralbenzhydrazidsilber, welche in trockenem Äther verteilt waren, wurden 2 g (ber. 2,4 g) Jod in ätherischer Lösung gegeben. Nachdem bis zur Entfärbung geschüttelt worden war, wurde von unverändertem Silbersalz und dem gebildeten Jodsilber abfiltriert.

Das Filtrat hinterließ nach dem Verdunsten des Äthers etwa 2 g einer bräunlich gefärbten Masse, welche nach Furol roch. Aus der alkoholischen Lösung des Rückstandes wurde nur eine geringe Menge von bei 105° unter Braunfärbung schmelzenden farblosen Blättchen erhalten, welche, in wenig Alkohol gelöst, mit alkoholischer Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag gaben.

Aus den Mutterlaugen wurde durch Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung diese Silbernitratdoppelverbindung des Furylphenylfurodiazols in etwas größerer Menge erhalten.

I. 0,1013 g Substanz gaben 0,0293 g Ag.
II. 0,1446 g Substanz gaben 0,0406 g Ag.
III. 0,1782 g Substanz gaben 17,6 ccm N bei 17° und 75 mm Druck.

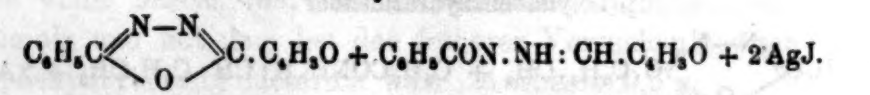
	Ber. für $C_{12}H_8O_2N_2.AgNO_3$:	Gefunden:	
Ag	28,27	28,92	28,07 %[1])
N	10,99	—	11,30 „.

Die Silbernitratdoppelverbindung des Furylphenylfurodiazols stellt, aus Alkohol umkristallisiert, weiße, weiche, seidenglänzende Nadeln dar, die beim Erhitzen auf 215° sich unter Lichterscheinung zersetzten und in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe löslich sind.

Durch Extraktion des Jodsilberrückstandes mit heißem Alkohol wurden ungefähr 1,5 g zurückgebildetes Furfuralbenzhydrazid gewonnen.

$$2\,C_6H_5COAgN.N:CH.C_4H_3O + J_2 =$$

Furfuralbenzhydrazidsilber



Furylphenylfurodiazol Furfuralbenzhydrazid

[1]) Bei verschiedenen Versuchen erhalten.

Einwirkung von Jod auf die Quecksilberverbindung des Benzophenonbenzhydrazids.

5 g Benzophenonbenzhydrazidquecksilber wurden in Äther suspendiert und mit 1,5 g Jod (ber. 1,54 g) in ätherischer Lösung geschüttelt, wobei unter Gasentwicklung allmählich Entfärbung eintrat.

Dem Reaktionsgemisch wurde durch Ausschütteln mit wäßriger Jodkaliumlösung das gebildete Quecksilberjodid und etwas unverändertes Quecksilbersalz entzogen. Die verbleibende, mit Wasser gewaschene und dann über Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Eindunsten im Vakuumexsikkator 3,5 g eines dickflüssigen Öls; aus diesem konnten durch wiederholte Behandlung mit Äther und Alkohol 0,7 g schwach gelb gefärbter durchsichtiger Prismen von Diphenylketazin, welche den von Curtius und Rauterberg[1]) angegebenen Schmelzp. 162° zeigten, und 1,8 g eines farblosen, kristallinischen Körpers vom Schmelzp. 131° herausgearbeitet werden. Der letztere war identisch mit dem aus Benzophenonbenzhydrazidsilber und Benzoylchlorid dargestellten aa_1-Triphenyl-b_1-benzoyldihydrofurodiazol.

0,0935 g Substanz gaben 5,5 ccm N bei 18° und 766 mm Druck.

	Berechnet für $C_{27}H_{20}O_2N_2$:	Gefunden:
N	6,93	6,91 %.

Zur Bestimmung des bei der Reaktion entwickelten Stickstoffs wurde das Quecksilbersalz in Tetrachlorkohlenstoff suspendiert, mit einer Auflösung der berechneten Menge Jod geschüttelt und das entweichende Gas in der Hempelschen Bürette gemessen.

2,550 g Hg-Salz gaben 44,2 ccm N bei 17° und 749 mm Druck.
2,446 g Hg-Salz gaben 43,6 ccm N bei 16° und 753 mm Druck.

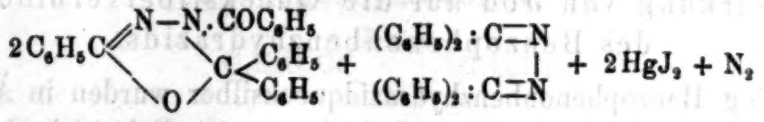
	Berechnet für $C_{40}H_{30}O_2N_4Hg$:	Gefunden:	
¼ N	1,75	1,98	2,06 %.

Darnach würde unter Entwicklung eines Viertels vorhandenen Stickstoffs die Einwirkung von Jod auf Benzophenonbenzhydrazidquecksilber nach der Gleichung

---

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 207 (1891).

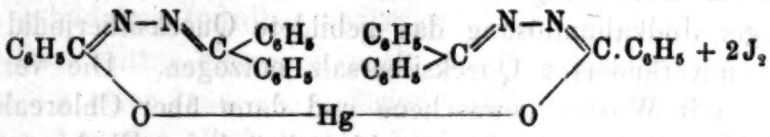
$$2[C_7H_5ON_2 : C(C_6H_5)_2]_2Hg + 2J_2 =$$



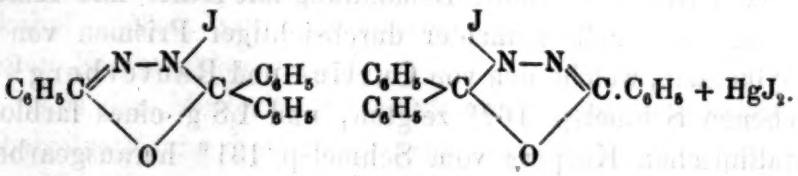
Triphenylbenzoyl-dihydrofurodiazol — Diphenyl-ketazin

verlaufen.

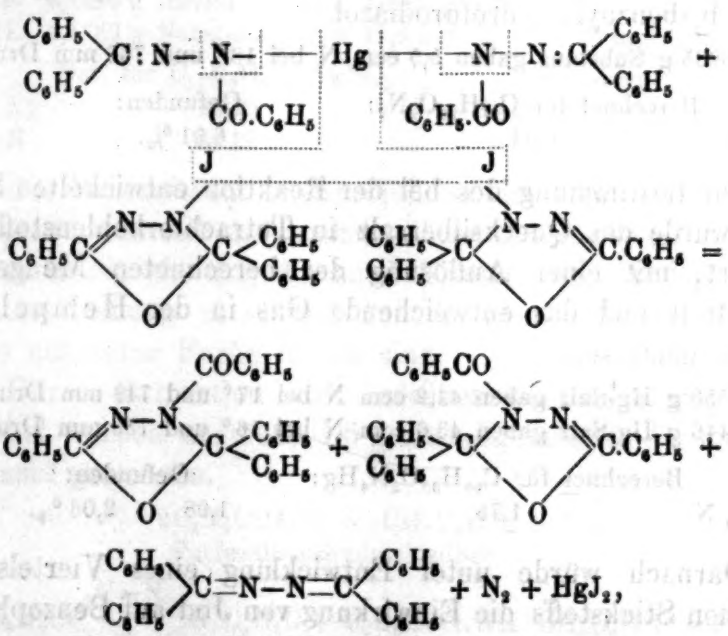
Aus einem Molekül Quecksilbersalz und 4 Atomen Jod



würden zunächst zwei Moleküle des aa_1-Triphenyl-b_1-jod-dihydrofurodiazols entstehen:



Diese würden mit einem weiteren Molekül Quecksilbersalz reagieren:

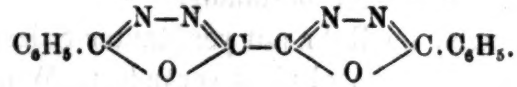


wobei unter Abspaltung von Stickstoff Bildung von 2 Mol. aa_1-Triphenyl-b_1-benzoyldihydrofurodiazol und einem Molekül Diphenylketazin statthaben würde.

Dieser Versuch zur Erklärung des immerhin unerwarteten Reaktionsverlaufes soll natürlich unter allem Vorbehalt gemacht sein.

Einwirkung von Jod auf die Metallverbindungen der Dialdehydsäurehydrazone.

Diphenybisfurodiazol,



I. Aus der Quecksilberverbindung des Glyoxaldibenzoylosazons und Jod.

Bei Anwendung von 10 g der in trockenem Äther suspendierten Quecksilberverbindung des Glyoxaldibenzoylosazons wurden 4,8 g (ber. 5,1 g) Jod nach mehrstündigem Schütteln entfärbt.

Das ätherische Filtrat wurde zur Entfernung von in geringer Menge gelöstem Quecksilberjodid mit wäßriger Jodkaliumlösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Eingedunstet hinterblieb eine bräunlich gefärbte, zähe Masse (1,2 g), aus deren alkoholischer Lösung 0,1 g Diphenylbisfurodiazol erhalten wurde.

Dem durch Quecksilberjodid rot gefärbten Rückstand wurde dieses mit wäßriger Jodkaliumlösung entzogen und der jetzt grauweiße Rückstand (4,1 g) im Soxhletschen Apparat[1]) mit heißem Alkohol extrahiert.

Aus den einzelnen Auszügen schieden sich im Ganzen 1,6 g Diphenylbisfurodiazol aus.

Der im Soxhletfilter ungelöst gebliebene Rest (2,6 g) erwies sich als reines, zurückgebildetes Glyoxaldibenzoylosazon.

Diphenylbisfurodiazol bildet, aus Alkohol umkristallisiert, feine, weiße, glänzende Nadeln, welche schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther und nicht in Wasser löslich sind. Schmelzp. 270°.

0,1551 g Substanz gaben 25,62 ccm N bei 14° und 756,5 mm Druck.
0,1368 g Substanz gaben 0,0456 g H_2O und 0,3313 g CO_2.
0,1830 g Substanz gaben 0,0574 g H_2O und 0,4441 g CO_2.

[1]) System Clausnitzer.

	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_2N_4$:	Gefunden:	
C	66,20	66,04	66,18 %
H	3,44	3,73	3,51 „
N	19,31	19,33	— „.

Diphenylbisfurodiazol gibt keine schwer lösliche Silbernitratdoppelverbindung, reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung auch in der Wärme nicht, und ist gegen verdünnte Säuren und Alkalien sehr beständig.

Beim Erhitzen im Rohr mit verdünnter Salzsäure auf 120° wurde Diphenylbisfurodiazol nicht verändert. Wurde 4 Stunden lang mit verdünnter Salzsäure auf 150° im Rohr erhitzt, so konnten Benzoësäure und Hydrazinchlorhydrat als Spaltungsprodukte festgestellt werden.

Bei der Behandlung von Glyoxaldibenzoylosazonsilber mit Jod konnte Diphenylbisfurodiazol nur in sehr schlechter Ausbeute gewonnen werden.

II. Aus Oxaldibenzhydrazid.

Fein zerriebenes Oxaldibenzhydrazid wurde mit überschüssigem Phosphorpentoxyd innig gemischt und die Mischung in einem weiten Reagensrohr unter beständigem Umrühren im Luftbade vorsichtig erhitzt.

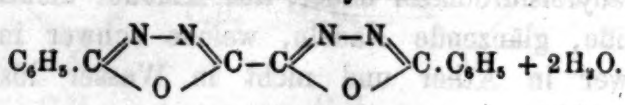
Nach dem Erkalten wurde die schwach gelbbraun gefärbte Masse mit Wasser ausgekocht und der Rückstand in heißem Alkohol gelöst.

Nach einigen Stunden schieden sich feine lange Nadeln aus, welche bei 270° schmolzen und mit aus Glyoxaldibenzoylosazonquecksilber und Jod erhaltenem Diphenylbisfurodiazol identisch waren.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_5CO.NH.NH.CO.CO.NH.NH.COC_6H_5 =$$

Oxaldibenzhydrazid



Diphenylbisfurodiazol

47. Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen;

von

R. Stollé.

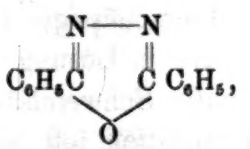
XVI. Abhandlung: Über Diazole und Bisdiazole;

von

W. Kind.[1])

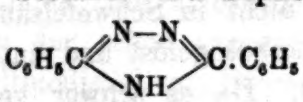
Benzhydrazid und Phosphorpentoxyd.

Ein Gemisch von 10 g Benzhydrazid[2]) und 15 g Phosphorsäureanhydrid wurde im Luftbade erhitzt, wobei nach kurzer Zeit lebhafte Reaktion eintrat und die Masse zusammenschmolz. Nach dem Erkalten wurde in Eis eingetragen und die abgeschiedenen weißen Flocken, die sich allmählich rosa färbten, abfiltriert. Durch Auskochen mit viel verdünnter Schwefelsäure ließ sich der größte Teil des Rückstandes in Lösung bringen, während Diphenylfurodiazol,



wohl gefärbt durch Spuren von Diphenyltetrazin, zurückblieb.

Aus den sauren Auszügen wurde durch Neutralisieren mit Natronlauge ein Niederschlag erhalten, der aus Diphenyl-s-dihydrotetrazin und geringen Mengen Diphenylpyrrodiazol vom Schmelzp. 190° bestand. Da Diphenylpyrrodiazol

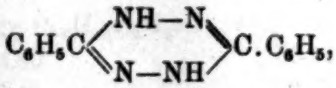


in Natronlauge löslich ist, kann man es leicht von dem alkaliunlöslichen Diphenyl-s-dihydrotetrazin,

---

[1]) Vgl. W. Kind: Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in Bisfuro-bb$_1$-diazole und Osotetrazine. Inaug.-Diss. Heidelberg 1904. Druck von G. Hörning, und dies. Journ. [2] 68, 130 (1903).

[2]) Dies. Journ. [2] 50, 295 (1894).



trennen und aus der alkalischen Lösung dnrch vorsichtigen Zusatz von Säure wieder ausfällen. Aus dem in Natronlauge unlöslichen Anteile wurden 3 g Diphenyl-s-dihydrotetrazin vom Schmelzp. 258° erhalten.

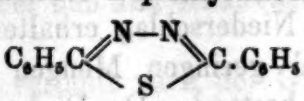
0,2295 g Substanz gaben 50,1 ccm N bei 27° und 760 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4$:	Gefunden:
N	23,77	24,10 %.

Bei Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Benzhydrazid entstehen also im wesentlichen dieselben Produkte wie beim Erhitzen von Benzhydrazid für sich auf höhere Temperatur[1]), nur scheint im ersteren Falle die Bildung von Diphenyl-s-dihydrotetrazin zu überwiegen.

Benzhydrazid und Phosphorpentasulfid.

10 g Benzhydrazid wurden mit der dreifachen Menge Phosphorpentasulfid innig gemischt und im Vakuum auf 210° erhitzt. Die Masse erweicht unter andauernder Gasentwicklung, die nach etwa einer halben Stunden nachläßt. Die gepulverte schwarz gefärbte Masse wurde mit verdünnter Natronlauge digeriert, um überschüssiges Phosphorpentasulfid und die gebildete Phosphorsäure in Lösung zu bringen. Der Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht und aus dem Filtrat durch Neutralisation mit Natronlauge eine geringe Menge Diphenylpyrrodiazol vom Schmelzp. 190° erhalten. Das bei der Reaktion gebildete Diphenylthiodiazol



befand sich in dem nicht in Schwefelsäure löslichen Anteile, wurde in heißem Alkohol gelöst und unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Da es schwer gelingt, ein farbloses, von beigemengten Schwefelverbindungen freies Produkt zu erhalten, wendet man vorteilhaft die von Stollé[2]) zur Reinigung angegebene Vorschrift an. Man fügt zur alkoholischen Lösung

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 466 (1903).

[2]) Stollé, Habilitationsschrift 86.

des Diphenylthiodiazols alkoholische Silbernitratlösung, filtriert von dem mehr oder weniger braunschwarzen Niederschlag sofort ab und versetzt das Filtrat mit Wasser, wobei das Thiodiazol weiß ausfällt. Ein möglichst schnelles Abfiltrieren ist hierbei notwendig, da sich sonst die sich erst nach und nach bildende Silbernitratdoppelverbindung des Diphenylthiodiazols abscheidet. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wird das Thiodiazol in glänzenden, fischschuppenähnlichen Blättchen vom Schmelzp. 141°—142° erhalten.

Die Ausbeute an Diphenylthiodiazol betrug 3,5 g.

0,1236 g Substanz gaben 13,2 ccm N bei 27° und 763 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2S$:	Gefunden:
N	11,76	11,85 %.

Phosphorpentasulfid hat also wohl zunächst hydrazinentziehend auf Benzhydrazid eingewirkt, dieses in Dibenzhydrazid und weiter in Diphenylthiodiazol übergeführt. Diphenylpyrrodiazol dürfte aus dem in geringer Menge durch Kondensation zweier Moleküle Benzhydrazid unter Wasseraustritt gebildeten Diphenyl-s-dihydrotetrazin[1]) entstanden sein.

Benzalbenzhydrazid und Phosphorpentasulfid.

5 g Benzalbenzhydrazid

$$C_6H_5CONH.N{=}CHC_6H_5,$$

hergestellt aus Benzaldehyd und Benzhydrazid nach Curtius und Struve[1]), wurden mit 15 g Phosphorpentasulfid innig verrieben und im Vakuum auf 210° erhitzt, bis die Gasentwicklung nachließ. Die Reaktionsmasse wurde mit verdünnter Natronlauge behandelt, der unlösliche Rückstand mit Alkohol aufgenommen, in der schon angegebenen Weise gereinigt und so 3 g Diphenylthiodiazol vom Schmelzp. 141°—142° erhalten.

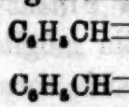
0,1392 g Substanz gaben 14,2 ccm N bei 19° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2S$:	Gefunden:
N	11,76	11,60 %.

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 301 (1894).

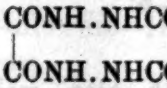
Benzalazin und Phosphorpentasulfid,

Eine Mischung von 5 g Benzalazin,

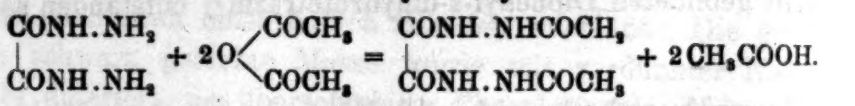


mit der vierfachen Menge Phosphorpentasulfid im Vakuum erhitzt, schmolz unter lebhafter Gasentwicklung, die nach halbstündigem Erhitzen auf 210° allmählich aufhörte. Aus dem dunkel gefärbten Einwirkungsprodukte ließen sich 2 g Diphenylthiodiazol vom Schmelzp. 141°—142° gewinnen.

Diacetyloxalhydrazid,



10 g Oxalhydrazid wurden mit 20 g ($2^1/_4$ Mol.) Essigsäureanhydrid in einem Kolben mit Steigrohr eine Stunde lang auf ungefähr 140° erhitzt. Das Reaktionsprodukt lieferte, aus heißem, stark verdünntem Alkohol kristallisiert, in fast quantitativer Ausbeute Diacetyloxalhydrazid:



Dieses bildet silberglänzende weiße Schüppchen vom Schmelzp. 276°, ist etwas löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol schwer, in Äther kaum löslich, und wird auch von Alkalien und Ammoniak gelöst. Es reagiert schwach sauer, reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung und Fehlingsche Lösung erst bei längerem Erwärmen, und liefert in wäßriger Lösung mit Silbernitrat auf Zusatz von Ammoniak ein weißes, im Überschuß von Ammoniak leicht lösliches Silbersalz, das auch beim Kochen beständig ist. Bei längerem Erhitzen mit verdünnten Säuren werden die Acetylgruppen abgespalten und das entstehende Oxalhydrazid zerfällt bei andauerndem Kochen unter Wasseraufnahme in Oxalsäure und Hydrazin. Die Analyse ergab für Diacetyloxalhydrazid mit 2 Mol. Kristallwasser stimmende Zahlen.

0,2044 g Substanz gaben 40,6 ccm N bei 13° und 762,5 mm Druck.
0,1784 g Substanz gaben 0,0960 g H_2O und 0,2000 g CO_2.

1,2691 g Substanz zeigten, bei 150° getrocknet, einen Gewichtsverlust von 0,1932 g.

	Ber. für $C_6H_{10}O_4N_4 + 2H_2O$:	Gefunden:
C	30,20	30,56 %
H	5,93	6,03 „
N	23,56	23,56 „
H_2O	15,12	15,22 „.

0,1420 g der getrockneten Substanz gaben 43,2 ccm N bei 18° und 760 mm Druck.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_4N_4$:	Gefunden:
N	27,75	27,82 %.

Hexaacetyloxalhydrazid,

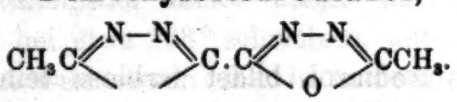
$$\begin{matrix} CON(COCH_3).N(COCH_3)_2 \\ | \\ CON(COCH_3).N(COCH_3)_2 \end{matrix}$$

10 g Oxalhydrazid wurden mit 50 g Essigsäureanhydrid 2 Tage lang am Rückflußkühler gekocht. Durch Destillation im Vakuum wurde das überschüssige Anhydrid möglichst entfernt und der Rückstand zur Zersetzung noch vorhandenen Anhydrids mit Alkohol kurz aufgekocht. Aus der alkoholischen Lösung hatten sich nach einigen Tagen 5 g Hexaacetyloxalhydrazid abgeschieden, das nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol farblose feine, bei 156°—158° schmelzende Nadeln darstellt, in Alkohol leicht beim Erwärmen löslich, schwer löslich in Äther ist. Beim Kochen mit Wasser tritt Geruch nach Essigsäure auf, die Lösung reagiert stark sauer und bei anhaltendem Erhitzen wird auch das gebildete Oxalhydrazid gespalten.

0,2285 g Substanz gaben 31,3 ccm N bei 26° und 755 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_8N_4$:	Gefunden:
N	15,17	15,11 %.

Dimethylbisfurodiazol,



I. Aus Diacetyloxalhydrazid.

Versuche zur Gewinnung des Dimethylbisfurodiazols durch Erhitzen von Diacetyloxalhydrazid führten nicht zum Ziele. Dagegen wurden geringe Mengen von Bisfurodiazol erhalten

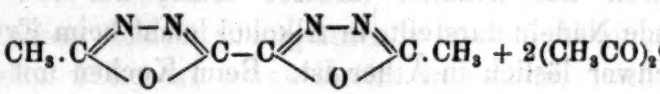
beim Erhitzen des Diacetyloxalhydrazids mit Phosphorsäureanhydrid im Vakuum. 5 g getrocknetes Hydrazid wurden, mit der doppelten Menge Anhydrid gemischt, im Vakuum vorsichtig erwärmt. Es bildete sich beim Erhitzen bis 230° ein weißes Sublimat von langen Nadeln in sehr geringer Menge, die nach dem Kristallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 212° des Dimethylbisfurodiazols zeigten.

II. Aus Hexaacetyloxalhydrazid.

3 g Hexaacetyloxalhydrazid wurden im Vakuum (14 mm) erhitzt. Bei 180°—240° bildete sich ein Sublimat von weißen Nadeln neben einem farblosen Destillate. Die Nadeln zeigten nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt des Dimethylbisfurodiazols, 212°, während das Destillat sich als Essigsäureanhydrid erwies; es bildete mit Wasser Essigsäure und mit Alkohol Essigäther.

Ausbeute 0,5 g Dimethylbisfurodiazol. Die Spaltung ist keine glatte, es bleibt stets ein beträchtlicher dunkel gefärbter Rückstand im Kolben, und die Reaktion verläuft nur zum Teil im Sinne der Gleichung:

$$(CH_3CO)_2N{-}N(CH_3CO){-}CO{-}CO{-}N(CH_3CO){-}N(CH_3CO)_2 =$$



$$+\ 2(CH_3CO)_2O.$$

III. Aus Oxalhydrazid und Essigsäureanhydrid.

10 g Oxalhydrazid wurden mit 50 g Essigsäureanhydrid zwei Tage lang gekocht und die dunkel gefärbte Lösung der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen, wobei Dimethylbisfurodiazol als weißes Sublimat erhalten wurde, das unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol umkristallisiert wurde. Ausbeute 2 g.

Dimethylbisfurodiazol bildet farblose feine Nadeln vom Schmelzp. 212°, sublimiert auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt und ist in Alkohol beim Erwärmen leicht löslich, schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol. Es reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung nicht und ist gegen verdünnte Säuren auch beim Erwärmen beständig.

0,0869 g Substanz gaben 26 ccm N bei 19° und 748,5 mm Druck.
0,1555 g Substanz gaben 0,0524 g H_2O und 0,2489 g CO_2.

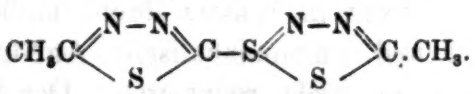
	Berechnet für $C_6H_6O_2N_4$:	Gefunden:
C	43,32	43,65 %
H	3,64	3,77 „
N	33,79	33,84 „.

Dimethylbisfurodiazol gibt in alkoholischer Lösung mit $AgNO_3$ eine schwer lösliche Doppelverbindung, welche aus Alkohol in weißen Nadeln kristallisiert und in Wasser löslich ist. Die Nadeln färben sich nach längerer Zeit am Licht dunkel, schmelzen bei 215° unter Zersetzung und verpuffen, schnell erhitzt, unter Aufleuchten. Die wäßrige Lösung der Silbernitratdoppelverbindung gibt mit Salzsäure sofort einen Niederschlag von Chlorsilber.

0,1585 g Substanz gaben 0,0893 g AgCl.

	Ber. für $C_6H_6O_2N_4 2AgNO_3$:	Gefunden:
Ag	42,60	42,23 %.

Dimethylbisthiodiazol,



5 g getrocknetes Diacetyloxalhydrazid wurden mit der dreifachen Menge Phosphorpentasulfid im Vakuum erhitzt. Bei 125° trat lebhafte Gasentwicklung ein. Die Reaktion war nach halbstündigem Erhitzen auf 150° beendet und das hellgraue Gemisch zn einer schwarzbraunen Masse zusammengeschmolzen, die gepulvert und mit verdünnter Natronlauge digeriert wurde. Aus dem heißen alkoholischen Auszuge des Rückstandes schieden sich beim Erkalten rötliche Flocken ab, die durch Umkristallisieren aus Alkohol unter Zufügen von Tierkohle 0,5 g Dimethylbisthiodiazol lieferten.

Dimethylbisthiodiazol bildet filzige farblose Nädelchen, die nicht scharf bei etwa 238° schmelzen, unter gewöhnlichem Druck unzersetzt sublimieren und in heißem Alkohol löslich, in Äther und Wasser schwer löslich sind und ammoniakalische Silbernitrat- und Fehlingsche Lösung auch beim Erwärmen nicht reduzieren.

0,0915 g Substanz gaben 22,2 ccm N bei 17° und 760 mm Druck.
0,1185 g Substanz gaben 0,2763 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_6H_6N_4S_2$:	Gefunden:
N	28,32	28,17 %
S	32,33	32,12 „ .

Dimethylbisthiodiazol gibt in alkoholischer Lösung mit $AgNO_3$ eine schwer lösliche Doppelverbindung. Die seidenglänzenden Nädelchen verpuffen beim Erhitzen und geben in wäßriger Lösung mit Salzsäure sofort einen Niederschlag von Chlorsilber. Die Silberbestimmung der nicht umkristallisierten Verbindung gab einen auf die Doppelverbindung $C_6H_6N_4S + 2AgNO_3$ nur annähernd stimmenden Wert.

Dibenzoyloxalhydrazid,

$$\begin{matrix} CONH.NHCOC_6H_5 \\ | \\ CONH.NHCOC_6H_5 \end{matrix},$$

wurde aus Oxalhydrazid und Benzoylchlorid mit Natronlauge nach der Schotten-Baumannschen Reaktion in quantitativer Ausbeute gewonnen. Es kristallisiert aus heißem Alkohol oder Eisessig in weißen Kristallnadeln von schwach saurer Reaktion, die sich schwer in Wasser lösen, unlöslich in Benzol und Äther sind und ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung und Fehlingsche Lösung nicht reduzieren. Der Schmelzp. 278° stimmt überein mit dem von Münch angegebenen, der Dibenzoyloxalhydrazid durch Erhitzen von zwei Molekülen Benzhydrazid mit einem Molekül Oxalsäureäthylester dargestellt hatte.[1])

Dibenzoyloxalhydrazid kristallisiert mit zwei Molekülen Wasser, die es beim Erwärmen auf 150° verliert und bei längerem Stehen an der Luft nach und nach wieder aufnimmt. Die Versuche ergaben, daß auch vorher getrocknetes Dibenzoylhydrazid aus etwa 95 prozent. Alkohol oder etwas Wasser enthaltendem Eisessig mit zwei Molekülen Kristallwasser kristallisiert, während getrocknetes Hydrazid, nochmals aus absolutem Alkohol oder wasserfreiem Eisessig umkristallisiert, nur einen Wassergehalt von 0,5—1,5 % zeigte. Der Trockenverlust berechnet sich für zwei Moleküle Wasser auf 9,94 %,

[1]) E. Münch: Über die Metallverbindungen der Aldehyd- und Keton-Kondensationsprodukte der Säurehydrazide. Inaug.-Diss. Heidelberg 1903. Druck von J. Hörning.

es wurden beim Trocknen bei 150° bis zur Gewichtskonstanz gefunden: 10,10, 9,93, 10,22, 9,10 %.

Die Stickstoff- und Kohlenwasserstoffanalysen gaben folgende Werte für aus den verschiedenen Lösungsmitteln kristallisiertes lufttrockenes Hydrazid.

A) Aus 95 prozent. Alkohol:

0,2496 g Substanz gaben 33,7 ccm N bei 19° und 757 mm Druck.
0,1810 g Substanz gaben 0,0821 g H_2O und 0,3506 g CO_2.

B) Aus etwas wasserhaltigem Eisessig:

0,2669 g Substanz gaben 35,3 ccm N bei 13,5° und 758 mm Druck.
0,2096 g Substanz gaben 0,0986 g H_2O und 0,4059 g CO_2.

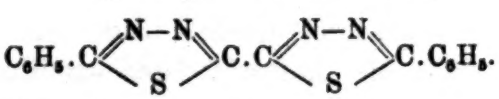
	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4N_4 + 2H_2O$:	Gefunden: A)	B)
C	52,99	52,83	52,80 %
H	5,01	5,08	5,27 „
N	15,50	15,55	15,46 „.

Getrocknetes, etwas verwittert aussehendes Dibenzoyloxalhydrazid lieferte auf die wasserfreie Verbindung stimmende Analysenzahlen:

I. 0,1931 g Substanz gaben 28,2 ccm N bei 13° u. 764 mm Druck.
II. 0,4162 g Substanz gaben 61,2 ccm N bei 13° u. 750,5 mm Druck.
0,1447 g Substanz gaben 0,0589 g H_2O und 0,3128 g CO_2.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4N_4$:	Gefunden: I.	II.
C	58,84	58,96	— %
H	4,33	4,56	— „
N	17,21	17,35	17,15 „.

Diphenylbisthiodiazol,



10 g getrocknetes Dibenzoyloxalhydrazid wurden mit der dreifachen Menge Phosphorpentasulfid innig verrieben und im Vakuum auf 200° erhitzt. Bei ungefähr 150° trat lebhafte Gasentwicklung auf, und nach halbstündigem Erhitzen war die Reaktion beendet. Die geschwärzte Reaktionsmasse wurde nach dem Digerieren mit verdünnter Natronlauge mit Alkohol im Soxhletschen Apparat ausgezogen und die abgeschiedenen

Flocken wurden unter Zusatz von Tierkohle aus Eisessig umkristallisiert. Ausbeute 4 g. Diphenylbisthiodiazol bildet ein lockeres weißes Pulver mit einem Stich ins Gelbliche, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, leichter löslich in heißem Eisessig. Aus der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure fällt es beim Verdünnen mit Wasser unzersetzt wieder aus. Ammoniakalische Silbernitratlösung und Fehlingsche Lösung werden auch beim Kochen nicht von Diphenylbisthiodiazol reduziert. Bei schnellem Erhitzen beginnt dasselbe bei etwa 245° weich zu werden und ist bei 252° klar geschmolzen.

0,2135 g Substanz gaben 32,1 ccm N bei 15,5° und 766 mm Druck.
0,1640 g Substanz gaben 0,2320 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{16}H_{10}N_4S_2$:	Gefunden:
N	17,42	17,71 %
S	18,89	19,43 „ .

48. Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen;

von

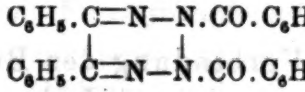
R. Stollé.

XVII. Abhandlung: Diphenylosotetrazin und Diphenylosotriazol;

von

W. Münch[1]) und **W. Kind.**[2])

Dibenzoyldiphenyldihydrotetrazin,



I. Aus Benzildibenzoylosazonsilber und Jod.

10 g in Tetrachlorkohlenstoff suspendiertes Monosilbersalz des Benzildibenzoylosazons wurden mit etwas weniger als der berechneten Menge (2,1 g statt 2,3 g) Jodlösung einige Stunden lang bis zum Verschwinden der Jodfärbung geschüttelt.

Der von der Tetrachlorkohlenstofflösung getrennte Rückstand wurde im Soxlethschen Apparat mit heißem Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Die durch Eindunsten der vereinigten Lösungen gewonnenen 6,8 g eines Gemisches von Dibenzoyldiphenyldihydrotetrazin und zurückgebildetem Benzildibenzoylosazon durch fraktionierte Kristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff zerlegt.

Zuerst schied sich Dibenzoyldiphenyldihydrotetrazin mit 1 Mol. Kristalltetrachlorkohlenstoff als weiße, schwammige Masse aus, welche beim langsamen Erhitzen bei 185° schmolz.

Ausbeute 2,7 g.

---

[1]) Vgl. Ed. Münch: Über die Metallverbindungen der Aldehyd- und Keton-Kondensationsprodukte der Säurehydrazide. Inaug.-Dissert. Heidelberg 1903. Druck von J. Hörning.

[2]) Vgl. W. Kind: Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in die Bisfuro-bb$_1$-diazole und Osotetrazine. Inaug.-Diss. Heidelberg 1904. Druck von J. Hörning, und dies. Journ. [2] 68, 469 (1903).

0,1247 g Substanz gaben 10,25 ccm N bei 17° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{28}H_{20}O_2N_4.CCl_4$:	Gefunden:
N	9,36	9,54 %.

Nach mehrstündigem Trocknen bei 100° wurden für Dibenzoyldiphenyldihydrotetrazin annähernd stimmende Werte erhalten.

0,1412 g Substanz gaben 15 ccm N bei 17° und 764 mm Druck.
0,0896 g Substanz gaben 0,0418 g H_2O und 0,2498 g CO_2.

	Berechnet für $C_{28}H_{20}O_2N_4$:	Gefunden:
C	75,67	76,0 %
H	4,50	5,1 „
N	12,61	12,4 „.

Benzildibenzoylosazon vom Schmelzp. 206° kristallisierte beim Eindampfen der Mutterlaugen in einer Menge von 3,5 g aus.[1])

II. Aus der HgCl-Verbindung des Benzildibenzoylosazons und Jod.

Die in Äther suspendierte HgCl-Verbindung des Benzildibenzoylosazons wurde mit der berechneten Menge ätherischer Jodlösung bis zur Entfärbung der letzteren geschüttelt.

Nach dem Auswaschen mit Äther wurde der schwammigen Masse mit wäßriger Jodkaliumlösung das gebildete Quecksilberchlorid und -Jodid entzogen und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute etwa 75 %.

Im lufttrockenen Zustande analysiert, wurden Werte erhalten, welche auf Dibenzoyldiphenyldihydrotetrazin mit einem Molekül Kristallalkohol stimmen.

0,1023 g Substanz gaben 10,0 ccm N bei 15,5° und 758 mm Druck.
0,1586 g Substanz gaben 15,6 ccm N bei 17,2° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{28}H_{20}O_2N_4.C_2H_5OH$:	Gefunden:	
N	11,43	11,40	11,36 %.

Die Analyse der nach mehrstündigem Trocknen bei 100° von Alkohol befreiten Substanz ergab für Dibenzoyldiphenyldihydrotetrazin stimmende Werte.

0,1550 g Substanz gaben 17,1 ccm N bei 14,5° und 755 mm Druck.
0,1690 g Substanz gaben 0,0704 g H_2O und 0,4678 g CO_2.

---

[1]) Vgl. Dies. Journ. [2] 68, 470 (1903).

	Berechnet für $C_{28}H_{20}O_2N_4$:	Gefunden:
C	75,67	75,49 %
H	4,50	4,62 „
N	12,61	12,86 „.

Dibenzoyldiphenyldihydrotetrazin bildet getrocknet ein weißes, voluminöses Pulver, welches bei 189° schmilzt, leicht in Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol, sehr schwer in Äther und nicht in Wasser löslich ist.

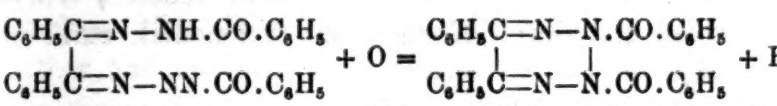
Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird eine Benzoylgruppe leicht, die zweite schwieriger abgespalten.

III. Durch Oxydation von Benzildibenzoylosazon mit Ferricyankalium.

2 g Benzildibenzoylosazon wurden in wäßriger Natronlauge gelöst und mit Ferricyankaliumlösung vermischt. Unter Gasentwicklung begann sich eine weiße, flockige Masse auszuscheiden, welche abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert wurde.

Die weißen, weichen Kristalle schmolzen getrocknet bei 189° und waren mit dem aus der HgCl-Verbindung des Benzildibenzoylosazons mit Jod gewonnenen Dibenzoyldiphenyldihydrotetrazin identisch.

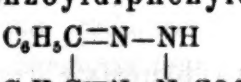
Ausbeute 0,3 g, so daß die Reaktion nur zum Teil im Sinne der Gleichung:



Benzildibenzoylosazon — Dibenzoyldiphenyldihydrotetrazin

verlaufen zu sein scheint.

Monobenzoyldiphenylosotetrazin,



20 g fein verriebenes Dibenzoyldiphenylosotetrazin wurden mit 400 g verdünnter Salzsäure (1 : 1) und 50 g Alkohol $1^1/_2$ Tage lang am Rückflußkühler gekocht. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen strahlig angeordneten Kristalle wurden mit verdünnter Natriumkarbonatlösung ausgewaschen und

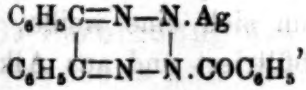
aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute etwa 11 g (theoretisch 15,2 g).

Monobenzoyldiphenylosotetrazin stellt farblose, feine Nadeln vom Schmelzp. 248° dar, ist leicht in Alkohol, schwer in Äther, wenig in Wasser, dagegen in verdünnter Natronlauge und in Ammoniak löslich.

0,2335 g Substanz gaben 34,2 ccm N bei 19° und 755 mm Druck.
0,1874 g Substanz gaben 27,3 ccm N bei 19° und 755 mm Druck.
0,1765 g Substanz gaben 0,0807 g H_2O und 0,4786 g CO_2.
0,1743 g Substanz gaben 0,0796 g H_2O und 0,4729 g CO_2.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}ON_4$:	Gefunden:	
C	74,1	73,95	73,99 %
H	4,7	5,08	5,07 „
N	16,54	16,73	16,64 „.

Monobenzoyldiphenylosotetrazinsilber,



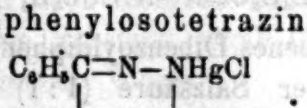
wurde durch Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung zu einer mit etwas weniger als der berechneten Menge Natriumalkoholat versetzten alkoholischen Lösung von Monobenzoyldiphenylosotetrazin als weißer Niederschlag erhalten, der abfiltriert und mit Alkohol und Äther ausgewaschen wurde.

Das Silbersalz stellt ein ziemlich lichtbeständiges amorphes, gelblich weißes Pulver dar, das unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther ist und durch Kochen mit Ammoniak nicht verändert wird.

0,2430 g Substanz gaben 0,0579 g Silber.
0,1982 g Substanz gaben 22,2 ccm N bei 19° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_{21}H_{15}ON_4Ag$:	Gefunden:
Ag	24,14	23,83 %
N	12,55	12,70 „.

Quecksilberchloridverbindung des Monobenzoyldiphenylosotetrazins,



Eine mit der berechneten Menge Natriumalkoholat bereitete Lösung von Monobenzoyldiphenylosotetrazin wurde mit

Quecksilberchloridlösung versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde mit Wasser und Alkohol gut ausgewaschen und bildete nach dem Trocknen ein weißes Pulver, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich war und sich durch Zusatz von Natronlauge gelbrot färbte. Das Pulver war chlorhaltig und die N-Bestimmung ergab einen für die HgCl-Verbindung stimmenden Wert.

0,4024 g Substanz gaben 37,5 ccm N bei 19° und 748,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{18}NO_4HgCl$:	Gefunden:
N	9,76	10,09 %.

Diphenylosotetrazin,

$$\begin{array}{l} C_6H_5C{=}N{-}NH \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ C_6H_5C{=}N{-}NH \end{array}.$$

20 g Dibenzoyldiphenylosotetrazin wurden mit 200 g konzentrierter Salzsäure und 100 g Alkohol mehrere Tage lang am Rückflußkühler gekocht. Die nach dem Verdampfen der Flüssigkeit zurückbleibende Masse wurde zur Neutralisation nicht verflüchtigter Benzoësäure und Salzsäure mit Ammoniumkarbonat versetzt und mit sehr viel Wasser wiederholt ausgekocht.

Das aus heißem Wasser sich flockig abscheidende Diphenylosotetrazin kristallisiert aus Alkohol in derben Nadeln vom Schmelzp. 135°. Dieselben sind sehr leicht in Alkohol, leicht in Äther und nur schwer in heißem Wasser löslich.

0,1994 g Substanz gaben 14,6 ccm N bei 20° und 753 mm Druck.
0,1386 g Substanz gaben 28,8 ccm N bei 16,5° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4$:	Gefunden:	
N	23,72	23,66	23,91 %.

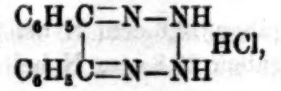
Diphenylosotetrazin reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalisches Silbernitrat nicht und gibt mit Benzaldehyd ein Kondensationsprodukt. Quecksilberoxyd wird durch die ätherische oder Tetrachlorkohlenstofflösung nicht verändert, Kaliumpermanganat wird jedoch entfärbt. Wurde eine Mischung von Diphenylosotetrazin und Bleisuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so ließ sich aus dem ätherischen Auszuge nicht das erwartete Benzyl in reiner Form isolieren,

sondern es wurden nur gelbe Schmieren erhalten, die nach dem Trocknen auf Ton keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten.

Versuche, Diphenylosotetrazin durch Erhitzen im Rohr mit Salzsäure zu spalten, erwiesen die große Beständigkeit des Tetrazins. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 125° bildete sich nur das salzsaure Salz der Base, bei höherem und anhaltendem Erhitzen entstand ein zähes gelbes Öl, aus dem sich charakteristische Einwirkungsprodukte nicht isolieren ließen, während die davon getrennte salzsaure Flüssigkeit mit Benzaldehyd eine geringe Menge Benzalazin lieferte.

Diphenylosotetrazin gab in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Silbernitrat einen rein weißen Niederschlag, der sich sehr leicht in Ammoniak löste. Fügte man zur alkoholischen Lösung des Tetrazins etwas weniger als die für ein H-Atom in einem Moleküle berechnete Menge Natriumalkoholat, so entstand durch Silbernitrat ein hellgelber Niederschlag, der jedoch bald eine schmutzig graue Farbe annahm und getrocknet ein braunes Pulver bildete. Dasselbe verpuffte beim Erhitzen unter Aufleuchten und zersetzte sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von metallischem Silber, während das heiße Filtrat beim Erkalten einen Körper abschied, der roh zwischen 75°—85° schmolz und noch nicht näher untersucht wurde.

Salzsaures Diphenylosotetrazin,



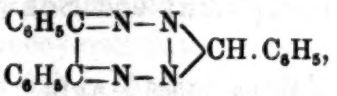
wird durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Tetrazin in quantitativer Ausbeute erhalten. Es fällt als weißes Pulver aus, das mit Äther gewaschen und über Kali getrocknet bei 183°—185° schmilzt.

Das salzsaure Salz löst sich in Alkohol leicht, ebenso in heißem Wasser, doch kristallisiert aus der wäßrigen Lösung die freie Base vom Schmelzp. 135°.

0,3334 g Substanz gaben 0,1797 g AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4.HCl$:	Gefunden:
Cl	13,01	13,33 %

Benzaldiphenylosotetrazin,



entsteht beim Schütteln der salzsauren Lösung von Diphenylosotetrazin mit Benzaldehyd. Es bildet, aus Alkohol kristallisiert, filzige Nädelchen vom Schmelzp. 184°, die sich beim Erwärmen in Alkohol, Benzol oder Eisessig lösen. Gegen Säuren ist die Verbindung sehr beständig, während Benzaldehyd aus Benzaldimethylosotetrazin nach v. Pechmann leicht abgespalten wird. Nach längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure (1:1) unter Zufügen von etwas Alkohol bildeten sich in einer vorgelegten Hydrazinsulfatlösung nur Spuren von Benzalazin.

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung ergab folgende Werte:

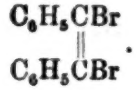
Angewandt:	Prozentgehalt der Lösung	Siedepunkt des Benzols	Siedepunkt der Lösung	Erhöhung des Siedepunkts
0,3024 g in 18,468 g Benzol	1,64 %	80,680°	80,828°	0,148°

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_4$:	Gefunden:
M:	324	296.

0,0899 g Substanz gaben 13,7 ccm N bei 19° und 758 mm Druck.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_4$:	Gefunden:
N	17,28	17,48 %.

α-Tolandibromid,



4 g Diphenylosotetrazin wurden in heißer alkoholischer Lösung mit so viel Bromwasser versetzt, bis die braune Farbe, die zunächst unter Gasentwicklung verschwand, bestehen blieb. Der gebildete käsige Niederschlag wurde nach kurzem Aufkochen abfiltriert und aus heißem Wasser umkristallisiert. Ausbeute 3 g.

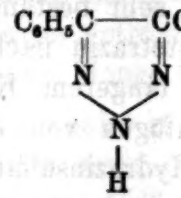
α-Tolandibromid bildete perlmutterglänzende Schüppchen, die sich nur schwer in heißem Alkohol und Äther lösten. Es

zeigte den von Battenberg[1]) angegebenen Schmelzp. 205° bis 206°, während Limpricht und Schwanert[2]) 200°—205° angeben.

0,1421 g Substanz gaben 0,1588 g AgBr.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}Br_2$:	Gefunden:
Br	47,31	47,56 %.

Diphenylosotriazol,



I. In eine gekühlte ätherische Lösung von Diphenylosotetrazin wurden die aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelten nitrosen Gase eingeleitet; der nach Verdunsten des Äthers verbleibende weiße Rückstand wurde mit Alkohol aufgenommen und durch Zusatz von Wasser wieder gefällt, wobei sich ein Öl abschied, das erst nach längerer Zeit fest wurde. Zur Reinigung mußte die Verbindung verschiedene Male unter Zusatz von Tierkohle aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden.

Diphenylosotriazol bildet feine weiße Nädelchen vom Schmelzp. 138°, die in heißem Wasser schwer, in Alkohol, Äther, Benzol sehr leicht löslich sind und sich auch in verdünnten Säuren und Alkalien beim Erwärmen lösen.

0,2280 g Substanz gaben 38,3 ccm N bei 22° und 754,5 mm Druck.
0,1591 g Substanz gaben 0,0742 g H_2O und 0,4427 g CO_2.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3$:	Gefunden:
C	75,94	75,89 %
H	5,02	5,23 „
N	19,04	18,91 „.

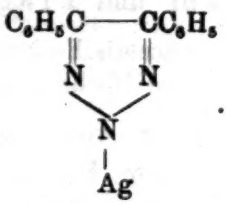
II. Beim Übergießen von Diphenylosotetrazin mit Amylnitrit trat bei schwachem Erwärmen unter lebhafter Gasentwicklung Lösung ein. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Nitrits hinterblieb ein nach längerem Stehen zu

---

[1]) Ann. Chem. 279, 329 (1894).
[2]) Ann. Chem. 145, 348; Ber. 4, 379 (1871).

einer weißen Masse erstarrendes Öl. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wurde Diphenylosotriazol vom Schmelzp. 139° erhalten. Ausbeute aus 1,5 g Diphenylosotetrazin 0,5 g Triazol.

Diphenylosotriazolsilber,



Eine alkoholische Lösung von Diphenylosotriazol wurde mit Silbernitrat versetzt, wodurch ein weißer gelatinöser Niederschlag entstand. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol und Trocknen verblieb eine hornartige Masse, die verrieben ein lichtempfindliches Pulver gab. Dasselbe war in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, schwer löslich in Ammoniak, beim Kochen damit sich nicht verändernd, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure.

0,3212 g Substanz gaben 0,1060 g Silber.
0,2020 g Substanz gaben 23,2 ccm N bei 24° und 752,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_3Ag$:	Gefunden:
Ag	32,89	33,02 %
N	12,84	12,74 „.

Über die Einwirkung von äthylxanthogensaurem Kalium auf monohalogensubstituierte Fettsäuren sowie Fettsäurederivate;

von

Julius Tröger und Franz Volkmer.

(Mitteilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Herzoglich Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Über die Einwirkung von xanthogensaurem Kalium auf Chloressigsäureäthylester berichteten C. O. Čech und A. Steiner.[1]) Diese leicht erfolgende Umsetzung führt zu dem Xanthogenessigsäurediäthylester, $C_2H_5OCS_2.CH_2COOC_2H_5$. Wir haben nun diese Reaktion auf weitere Halogensubstitute von Fettsäuren bezw. Fettsäurederivaten ausgedehnt und wollen hiermit kurz die experimentellen Daten niederlegen, nachdem die von uns mit einigen dieser neu dargestellten Verbindungen geplanten Umsetzungen zu dem gewünschten Ziele nicht geführt hatten. Es hatte sich bei diesen Versuchen darum gehandelt, welchen Einfluß z. B. der in Acetamid, Acetessigester, Acetonitril usw. eingeführte Xanthogensäurerest auf verschiedene Reagentien ausübt. So haben wir beispielsweise das Verhalten des Äthylxanthogenacetamids gegen Brom und Natronlauge, sowie gegen Brom allein studiert. Nach früheren Versuchen, die der eine von uns gemeinsam mit Hille ausgeführt hat und über die später noch berichtet werden soll, war anzunehmen, daß der in das Acetamid eingeführte Xanthogensäurerest eine Überführung des substituierten Amids in das zugehörige Amin, oder das Nitril bezw. den Harnstoff nicht gestatten würde, doch hätte man glauben sollen, daß die erste Phase der Hofmannschen Aminsynthese mit einem solchen äthylxanthogenierten Acetamid gelingen könnte. Es hätte dann die Einwirkung von Brom zu $C_2H_5O.CS_2.CH_2CONHBr$ bezw. $C_2H_5O.CS_2.CH_2CONBr_2$ führen müssen.

Der Versuch hat diese Annahme nicht bestätigt, Brom reagierte sowohl in neutraler, wie saurer und alkalischer Lösung, schien jedoch in der Hauptsache oxydierend zu wirken, wie aus dem Vorhandensein von Schwefelsäure geschlossen

[1]) Ber. 8, 902—903.

werden muß. Gleichfalls ungünstig verliefen die Versuche, welche die Anlagerung von H_2S oder HCl an das Äthylxanthogensäureacetonitril bezweckten. Es erfolgte wohl eine Reaktion, doch schien der Xanthogenrest bei dieser Reaktion nicht intakt zu bleiben. Für einen Zerfall des Xanthogenrestes sprach auch das Verhalten des Äthylxanthogensäureacetessigesters gegen Phenylhydrazin. Erhitzt man beide in alkoholischer Lösung, so scheiden sich, wenn Phenylhydrazin in großem Überschusse angewandt wird, nach einiger Zeit schöne glänzende Kristalle ab, die aber bei genauerer Prüfung sich als prismatischer, bei 120° schmelzender Schwefel erwiesen. Dieser Schwefel muß aber aus dem Xanthogenreste stammen. Trotz dieser Schwefelabspaltung hätten wir schließlich doch zu einem bekannten Körper gelangen müssen, vorausgesetzt, daß der ganze Xanthogensäurerest durch einen Phenylhydrazinrest ersetzt worden wäre und die Reaktion zu demselben Umsetzungsprodukte geführt hätte, als wenn man α-Chloracetessigester mit überschüssigem Phenylhydrazin behandelt. Versuche, über die wir in einer früheren Mitteilung berichteten, haben uns gezeigt, daß in den arylthiosulfonierten Acetessigestern der elektronegative Arylthiosulfonsäurerest dem Phenylhydrazin gegenüber eine ähnliche Rolle spielt wie das Halogen im Chloracetessigester und der Schwefel im Thioacetessigester, da wir bei diesen Versuchen zum Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazin gelangten. Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Xanthogenacetessigester verlief jedoch nicht analog dem Verhalten der arylthiosulfonierten Acetessigester und führte nicht zu obigem Pyrazolonderivat. Da somit die von uns geplanten Umsetzungen nur zu einem negativen Ergebnisse führten, so haben wir diese Versuche abgebrochen und es seien daher in dieser Arbeit nur kurz die von uns bereiteten Xanthogensäurederivate angeführt.

Xanthogenacetamid, $C_5H_9NS_2O_2 = C_2H_5O.CS.S.CH_2.CONH_2$. Dieses Amid erhält man, wenn man zu einer Lösung von äthylxanthogensaurem Kalium (5 g) in Alkohol (20 g) unter Abkühlen eine Lösung von Monochloracetamid (3 g) in 10 g Alkohol gibt. Es erfolgt sofort die Abscheidung von KCl und auf vorsichtigen Wasserzusatz geht das KCl in Lösung, während das Xanthogenacetamid in glänzenden blättrigen

Kristallen sich ausscheidet. Das Amid schmilzt bei 114°, ist löslich in Alkohol und heißem Wasser. Nachstehende Analyse bestätigt, daß das gewünschte Amid vorliegt, das gemäß der Gleichung $C_2H_5OCS.SK + CH_2Cl.CONH_2 = KCl + C_2H_5O.CS.S.CH_2CONH_2$ gebildet ist.

I. 0,2314 g Substanz gaben 0,2859 g CO_2 und 0,1057 g H_2O, entsprechend 33,65 % C und 5,01 % H.
II. 0,1856 g Substanz gaben 0,4785 g $BaSO_4$, entspr. 35,41 % S.
III. 0,2875 g Substanz gaben 20,5 ccm N bei 24° und 752 mm, entsprechend 7,9 % N.

Berechnet auf die Formel $C_5H_9NS_2O_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 33,52	33,65	—	— %
H = 5,02	5,01	—	— „
S = 35,71	—	35,41	— „
N = 7,82	—	—	7,9 „ .

Wie schon in den einleitenden Worten dieser Arbeit erwähnt ist, gelang es nicht, durch Einwirkung von Brom in neutraler oder essigsaurer Lösung zu Bromamiden zu kommen, da scheinbar das Brom oxydierend wirkte, was an dem Auftreten von Schwefelsäure erkannt wurde. Nachdem somit die erste Phase der Hofmannschen Aminsynthese negativ verlaufen, war nicht anzunehmen, daß die Einwirkung von Brom und Natronlauge auf das Xanthogenacetamid zu einem günstigen Ergebnisse führen würde, was denn auch durch den Versuch bestätigt wurde.

Xanthogenacetonitril, $C_5H_7NS_2O = C_2H_5O.CS.S.CH_2CN$. Gibt man äquimolekulare Mengen von xanthogensaurem Kalium und Monochloracetonitril in alkoholischer Lösung zusammen und sorgt durch Abkühlen dafür, daß die Reaktion nicht zu stürmisch vor sich geht, so scheidet sich Chlorkalium ab und die mit Wasser stark verdünnte alkoholische Lösung läßt das obige Nitril als hellgelbes Öl ausfallen. Das Nitril wurde durch Ausäthern entzogen, die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdunsten des Äthers das Xanthogenacetonitril als dünnflüssiges, hellgelbes Öl, welches leicht löslich in Alkohol sowie Äther, aber unlöslich in Wasser ist.

I. 0,4021 g Subst. gaben 31,5 ccm N bei 22° u. 752 mm = 8,78 % N.
II. 0,2555 g Substanz gaben 0,7411 g $BaSO_4$ = 39,66 % S.

Berechnet auf die Formel $C_5H_7NS_2O$:	Gefunden: I.	II.
N = 8,69	8,78	— %
S = 39,75	—	39,66 „.

Als wir versuchten, aus dem genannten Nitril das entsprechende Thioamid durch Einwirkung von H_2S in alkoholisch ammoniakalischer Lösung zu bereiten, trat Zersetzung ein, indem die mit H_2S gesättigte Lösung beim längeren Stehen, rascher beim Erhitzen im Rohre sich dunkel färbte. Gleichfalls ungünstig verliefen Versuche, welche die Anlagerung von HCl an das Nitril bezweckten. Das Nitril wurde zu diesem Zwecke mit Benzol verdünnt und mit trocknem HCl gesättigt. Es erfolgte hierbei jedoch nur die Abscheidung von harzigen Produkten. Zum Schluß versuchten wir noch, ob das Xanthogenacetonitril wohl zur Aufnahme von Hydroxylamin befähigt ist. Wir hatten nämlich durch eine große Versuchsreihe, über deren Ergebnisse wir in kurzem berichten werden, nachgewiesen, daß bei arylsulfonierten Acetonitrilen die Aufnahme von NH_2OH sehr leicht erfolgt und zu sehr gut charakterisierten Verbindungen führt. Als wir nun Xanthogenacetonitril in alkoholischer Lösung mit konzentrierten wäßrigen Lösungen von äquivalenten Mengen von $NH_2OH.HCl$ und Soda erhitzten, trat sehr bald starke Bräunung und Schwärzung der Flüssigkeit ein und auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung konnten nur harzige Produkte abgeschieden werden.

Xanthogenessigsäuremethylester, $C_6H_{10}S_2O_3 = C_2H_5O.CS.S.CH_2.COOCH_3$. Diesen Ester erhält man, wenn man äthylxanthogensaures Kalium auf Monochloressigsäuremethylester in alkoholischer Lösung einwirken läßt und den gebildeten Ester dann aus der alkoholischen Lösung durch Zufügen von Wasser abscheidet. Der Ester wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Trocknen der Äther verdunstet. Man erhält so den Ester als hellgelbes Öl. Nachstehende Schwefelbestimmung zeigt, daß in dem erhaltenen Öle der gewünschte Ester vorliegt.

0,2080 g Substanz gaben 0,4901 g $BaSO_4$ = 32,35 % S.

Ber. auf die Formel $C_6H_{10}S_2O_3$:	Gefunden:
S = 32,98	32,35 %.

Wir versuchten, aus diesem sowie dem folgenden Xanthogenessigsäurepropylester durch Schütteln mit 10prozent. wäß-

rigem Ammoniak zu dem oben beschriebenen Xanthogenacetamid zu kommen. Nach längerem Schütteln trat beim Methylester Lösung ein, während gleichzeitig ein unangenehmer Geruch, der von irgend einem Spaltungsprodukte herrühren mußte, sich bemerkbar machte. Da aus der wäßrigen Lösung auch beim Reiben sowie beim Einimpfen eines Xanthogenacetamidkristalles eine Kristallabscheidung nicht erfolgte, so wurde die wäßrige Lösung bei Wasserbadtemperatur eingedunstet. Der hierbei hinterbleibende weiße Rückstand erwies sich in Wasser und verdünntem Alkohol löslich, zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt, spaltet beim Erhitzen mit NaOH unter Gelbfärbung der Flüssigkeit NH_3 ab und scheint ein Gemisch von Amid und Ammonsalz zu sein.

Xanthogenessigsäurepropylester, $C_8H_{14}S_2O_3 = C_2H_5O.CS.S.CH_2COOC_3H_7$. Derselbe wurde analog dem genannten Methylester aus äthylxanthogensaurem Kalium und Monochloressigsäurepropylester bereitet. Er bildet ein hellgelbes Öl.

0,1960 g Substanz gaben 0,4060 g $BaSO_4$ = 28,44 % S.

Ber. auf die Formel $C_8H_{14}S_2O_3$:	Gefunden:
S = 28,83	28,44 %.

Auch dieser Ester wurde, wie oben schon erwähnt, mit 10prozent. wäßrigem Ammoniak geschüttelt. Der Ester war erst nach längerem Stehen völlig gelöst. Die auf dem Wasserbade eingedunstete Lösung ergab einen weißen Rückstand, der in Wasser sehr leicht löslich war, demnach aus dem Ammoniumsalz und nicht dem Amid zu bestehen schien. Nebenbei macht sich ein sehr widerwärtiger Geruch bemerkbar. Als der Xanthogenessigsäurepropylester mit alkoholischem NH_3 längere Zeit stehen blieb, war eine Abscheidung von weißen Kristallnadeln eingetreten, die das Ammoniumsalz und nicht das gewünschte Amid bildeten.

Xanthogenacetessigester, $C_9H_{14}S_2O_4 = (C_2H_5O.CS.S.)CH(COCH_3)COOC_2H_5$. Dieser Körper bildet sich ganz glatt, wenn man äthylxanthogensaures Kalium, in alkoholischer Lösung unter Kühlung nach und nach mit Chloracetessigester versetzt. Nach der Chlorkaliumabscheidung verdünnt man mit Wasser und entzieht den gebildeten Ester durch Ausäthern. Nach dem Abdunsten der getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt der obige Ester als rötliches dünnflüssiges Öl.

Der erhaltene Ester ist unlöslich in Wasser, löslich hingegen in Alkohol und Äther.

Daß in dem erhaltenen rötlichen Öle der gewünschte Ester vorliegt, bestätigen die nachstehenden Analysen.

I. 0,2454 g Substanz gaben 0,4546 g $BaSO_4$ = 25,44 % S.

II. 0,0826 g Substanz gaben 0,1289 g CO_2 und 0,0433 g H_2O, entsprechend 42,6 % C und 5,8 % H.

Berechnet auf die Formel $C_9H_{14}S_2O_4$:	Gefunden: I.	II.
C = 43,2	—	42,6 %
H = 5,6	—	5,8 „
S = 25,6	25,44	—

Wie schon in der Einleitung zu dieser Arbeit bemerkt worden war, haben wir die Einwirkung von Phenylhydrazin auf diesen Xanthogenacetessigester studiert. Diese Untersuchung erstreckte sich auf die Einwirkung von Phenylhydrazin auf den in Äther gelösten Ester, ferner auf die Einwirkung von freiem überschüssigen Phenylhydrazin auf den in Alkohol gelösten Ester in der Wärme sowie auf die Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf den in Alkohol gelösten Ester. Keine der eigentümlichen Erscheinungen, die wir unter solchen Versuchsbedingungen bei arylthiosulfonierten Acetessigestern wahrnahmen, trat hier ein, doch ließ das Auftreten von kristallinischen, bei 120° schmelzendem Schwefel einen Zerfall des Xanthogensäurerestes erkennen, ohne daß hierbei das Auftreten von Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazin beobachtet werden konnte.

Xanthogen-α-propionsäure, $C_6H_{10}S_2O_3 = C_2H_5O.CS.S.C_2H_4.COOH$. Nachdem aus den angeführten Körpern die leichte Bildung von Xanthogenfettsäurederivaten ersichtlich war, versuchten wir auch diese Umsetzung von xanthogensaurem Kalium mit freien halogensubstituierten Fettsäuren. Auch hier trat eine glatte Umsetzung ein. Wir erhielten die Xanthogen-α-propionsäure, als wir α-Brompropionsäure in alkoholischer Lösung mit dem genannten Salze zur Reaktion brachten. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich nach vollendeter Umsetzung aus der alkoholischen Lösung die Xanthogenpropionsäure als gelblich grünes Öl ab.

0,2827 g Substanz gaben 0,6703 g $BaSO_4$ = 32,5 % S.

Ber. auf die Formel $C_6H_{10}S_2O_3$:	Gefunden:
S = 32,98	32,5 %.

Xanthogenisobuttersäure, $C_7H_{12}S_2O_3 = C_2H_5O.CS.S.C(CH_3)_2.COOH$. Wurde durch Umsetzung von äthylxanthogensaurem Kalium und Bromisobuttersäure erhalten. Die gereinigte Säure bildet ein hellgelbes dünnflüssiges Öl.

0,2058 g Substanz gaben 0,4521 g $BaSO_4$ = 30,12 % S.

Ber. auf die Formel $C_7H_{12}S_2O_3$:	Gefunden:
S = 30,77	30,12 %.

Xanthogen-α-buttersäureäthyläther, $C_9H_{16}S_2O_3 = C_2H_5O.CS.S.C_3H_6COOC_2H_5$. Wird als hellgelbes, dickflüssiges Öl bei der Einwirkung von äthylxanthogensaurem Kalium auf α-Brombuttersäureäthylester erhalten.

0,1875 g Substanz gaben 0,3730 g $BaSO_4$ = 27,26 % S.

Ber. auf die Formel $C_9H_{16}S_2O_3$:	Gefunden:
S = 27,11	27,26 %.

Xanthogenaceton, $C_6H_{10}S_2O_2 = C_2H_5O.CS.S.CH_2COCH_3$. Wird als dunkelbraunes, wasserunlösliches Öl erhalten, wenn man Chloraceton und äthylxanthogensaures Kalium umsetzt und das Keton nach vollendeter Umsetzung mit Wasser abscheidet.

0,2230 g Substanz gaben 0,5735 g $BaSO_4$ = 35,3 % S.

Ber. auf die Formel $C_6H_{10}S_2O_2$:	Gefunden:
S = 35,89	35,3 %.

Zum Schluß sei noch über Versuche berichtet, bei denen wir anstatt des äthylxanthogensauren Kaliums das methylxanthogensaure Kalium benutzten. Auch hier trat bereits in der Kälte zwischen den Komponenten in alkoholischer Lösung die Reaktion ein, die meist durch Wasserkühlung gemäßigt werden mußte. Die Produkte sind gleichfalls ölig und schwerer halogenfrei zu erhalten als die analogen, mit äthylxanthogensaurem Kalium bereiteten Körper. Es möge deshalb hier nur das leicht rein zu gewinnende Acetamidderivat beschrieben sein.

Methylxanthogenacetamid, $C_4H_7S_2O_2N = CH_3O.CS.S.CH_2CONH_2$. Bildet sich, wenn man eine alkoholische Lösung von methylxanthogensaurem Kalium mit einer alkoholischen Lösung von Chloracetamid behandelt. Der auf vorsichtigen Wasserzusatz abgeschiedene Körper bildet nach dem Umkristallisieren weiße glänzende, schuppige Kristalle vom Schmelzp. 119°.

0.2384 g Subst. gaben 18 ccm N bei 25° und 759 mm = 8,41 % N.

Ber. auf die Formel $C_4H_7S_2O_2N$:	Gefunden:
N = 8,48	8,41 %.

Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile;

von

O. Hesse.

(Neunte Mitteilung.)

Im Anschluß an meine vorjährige Mitteilung[1]) über den vorbezeichneten Gegenstand erlaube ich mir das Folgende zu berichten.

Cladonia squamosa (Hoffm.) d) *frondosa* (Nyl.)

wurde von mir im oberen Rennbachtale bei Wildbad gesammelt, wo sich diese Flechte auf einem Felsblock sehr hübsch entwickelt und in reichlicher Menge vorfand. Die Ätherextraktion der Flechte ergab das gleiche Resultat, wie solches bei der damit verwandten Flechte *Cladonia squamosa var. ventricosa*[2]) erhalten wurde, nämlich als einzigen charakteristischen Bestandteil der Flechte Squamatsäure, $C_{19}H_{20}O_9$.

Als Nachtrag zu meinen früheren Angaben über diese Säure habe ich anzuführen, daß diese Säure beim Übergießen mit konzentrierter Kalilauge sich bald in zarte weiße Nadeln verwandelt, welche das Kaliumsalz derselben sind, die aber allmählich wieder verschwinden, indem offenbar die Säure durch die konzentrierte Kalilauge eine Veränderung erleidet. Dabei färbt sich die Lösung ganz unbedeutend; wird aber etwas Wasser hinzugebracht, so nimmt die Lösung alsbald eine blutrote Färbung an. Die gleiche Farbenreaktion zeigt diese Säure nach kurzer Zeit, wenn sie in einer wäßrigen, nicht zu verdünnten Lösung von Natrium- oder Kaliummonokarbonat gelöst wird. Auch ihre Auflösung in wäßriger Natriumbikarbonatlösung zeigt bei 15°—20° allmählich Dunkelfärbung, welche Erscheinung darauf beruht, daß Natrium-

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 1.
[2]) Das. [2] 62, 450.

bikarbonat in wäßriger Lösung über 10° zum Teil in Monokarbonat übergeht. In Ammoniak löst sich die Squamatsäure, wie früher schon erwähnt, farblos, allein diese Lösung wird bald blutrot. Die frisch bereitete ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorbaryum einen weißen voluminösen flockigen Niederschlag von Baryumsquamat. Kochende konzentrierte Salpetersäure ist ohne Einwirkung auf die Squamatsäure; letztere Säure wird davon nicht einmal gelöst.

Cladonia (*Cladina*) *destricta* Nyl.

Diese Flechte verdanke ich der Güte des Hrn. Dr. Zahlbruckner, der dieselbe von Hrn. Sandstede erhielt. Von letzterem erhielt auch Zopf[1]) diese Flechte, welcher in derselben l-Usninsäure, Destrictinsäure und einen in farblosen Blättchen kristallisierenden Körper gefunden haben will. Letzterer Körper soll verschieden von Roccellsäure sein. Zopf extrahierte 50 g Flechte eine Stunde lang mit 1 l kochendem Äther, konzentrierte diese Lösung auf $^1/_4$ l und erhielt zunächst l-Usninsäure auskristallisiert. Die hiervon getrennte Mutterlauge wurde bis auf ein paar Tropfen abdestilliert, wobei eine gelbgrüne, durch etwas Harz verunreinigte Kristallmasse ausfiel, die im wesentlichen aus dem fraglichen farblosen Körper und etwas l-Usninsäure bestand, während die aus wenigen Tropfen bestehende Mutterlauge einen blauen Körper enthielt, den Zopf Destrictinsäure nennt. Hiernach wäre die Destrictinsäure eminent löslich in Äther. Im Widerspruch damit steht aber sofort die weitere Mitteilung Zopfs, wonach bei der Wiederholung dieser Auskochung der Flechte mit Äther in der oben angegebenen Weise und der Konzentration der Lösung auf $^1/_5$ l die Destrictinsäure ausgefallen sei, welche nun als schwer löslich in Äther angesprochen wird.

Wegen dieses Widerspruchs glaubte ich, diese Untersuchung mit dem offenbar gleichen Material, welches in einer Menge von gegen 150 g vorlag, wiederholen zu sollen. Diese Menge Flechte wurde in drei gleichen Teilen mit je 250 ccm Äther 12 Stunden lang am Rückfluß extrahiert und war dann vollständig erschöpft. Die Lösung war stahlgrün, mit einem

[1]) Ann. Chem. 327, 335.

Stich ins Rötliche gefärbt und hatte sich aus derselben eine reichliche Kristallisation, welche *A* genannt werden mag, abgeschieden. Die Lösung wurde von dieser Abscheidung getrennt, wobei sich das in Anwendung gekommene Filter beiderseitig bläulich färbte.

Wurde diese Lösung in einem reinen, vorher mit salzsäurehaltigem Wasser ausgespülten Glasgefäß etwa 24 Stunden lang aufbewahrt, so schied sich währenddem aus derselben nichts aus, dagegen bildete sich in einem solchen Gefäß, dessen Innenwände nicht in dieser Weise behandelt, sondern durch einen Sprühregen von sehr verdünnter Natronlauge leicht angefeuchtet waren, ein indigoblauer Beschlag derselben, der nichts anderes als eine Verbindung von Natrium mit einem in der Lösung enthaltenen Pigment war.

Um nun diese blaue Verbindung in größerer Menge zu erhalten, wurde die gesamte Ätherlösung nach den Angaben von Zopf mit einer verdünnten wäßrigen Lösung von Natriumbikarbonat gewaschen; jedoch schied sich, im Widerspruch mit der bezüglichen Angabe von Zopf, an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeiten nichts ab. Die basische Lösung hatte sich dabei rötlich violett gefärbt. Diese Lösung wurde sogleich getrennt, in überschüssige Salzsäure fließen gelassen und das Abgeschiedene mit Äther behandelt. Dabei blieb ein Teil (*B*) dieser Fällung ungelöst, dessen Farbe von Weiß rasch in Grau überging, während die Ätherlösung selbst prächtig rot gefärbt war und violett fluoreszierte. Diese Lösung hinterließ nun bei der Destillation einen, von kleinen weißlichen Kristallen durchsetzten braunroten Rückstand, welcher bei der Behandlung mit wenig Chloroform, Äther oder Alkohol unter Zurücklassung jener Kristalle schön rote, violett fluoreszierende Lösungen lieferte, die beim Verdunsten amorphe Rückstände gaben, welche sich in Sodalösung rasch mit schön roter Farbe lösten. Säuren erzeugten in letzteren Lösungen einen schmutzig violetten flockigen Niederschlag. Es gelang mir nicht, diesen färbenden Körper in eine solche Form zu bringen, welche auch ein Urteil über seine Reinheit zugelassen hätte.

Was nun den mit *B* bezeichneten, in Äther schwer löslichen Teil der fraglichen Abscheidung betrifft, so wurde der-

selbe mit wenig Chloroform behandelt, wobei der färbende Anteil desselben in Lösung ging, während ein fast weißes Kristallpulver ungelöst blieb. Kleine Mengen von letzterer Substanz gingen übrigens in die Chloroformlösung über, konnten aber daraus nicht rein, sondern nur als ein schwarzgraues Kristallpulver erhalten werden. Unter dem Mikroskop erwies sich übrigens dieses Pulver als ein Gemenge von fast würfelförmigen, farblosen Kristallen und blauen Sphärokristallen, welche letztere aber bei der Behandlung mit heißem Alkohol ihre Farbe zum großen Teil verloren.

Das erwähnte fast weiße Kristallpulver, welches bei der Behandlung von *B* mit Chloroform zurückblieb, ließ sich durch Aufkochen mit wenig Eisessig sofort rein erhalten und erwies sich als aus Squamatsäure bestehend. Der Gehalt dieser Flechte an Squamatsäure ist nicht unbedeutend. Wo diese Säure in der Zopfschen Untersuchung geblieben ist, ist nicht recht ersichtlich; ich vermute, daß diese Säure in dessen Destrictinsäure ein teilweises, wenn nicht ihr ganzes Unterkommen fand.

Ein sehr kleiner Teil der Squamatsäure befand sich übrigens auch in der mit *A* bezeichneten Abscheidung, deren Hauptanteil in l-Usninsäure bestand. Durch sukzessive Behandlung dieser Abscheidung mit Chloroform konnte die l-Usninsäure von ersterer Säure nahezu getrennt werden. Um diese Usninsäure zu reinigen, wurde dieselbe in bekannter Weise an Kalium gebunden, das schön kristallisierende Kaliumsalz in heißer wäßriger Lösung mit Essigsäure zersetzt und die Fällung aus heißem Eisessig umkristallisiert. Der Schmelzpunkt dieser Säure wurde zu 196°—197° gefunden, während sich $[\alpha]_D = -495{,}9°$ bei 15° und $c = 2$ in chloroformischer Lösung ergab. Zopf fand den Schmelzpunkt dieser Säure glatt bei 197°, und Salkowski[1]) $[\alpha]_D = -492{,}3°$ bei 20° in Chloroform. Der Gehalt dieser Flechte an l-Usninsäure ist ziemlich bedeutend.

Außer diesen beiden Säuren enthält diese Flechte noch einen indifferenten kristallisierbaren Körper, den ich Cladestin nenne. Diese Substanz ist von dem von Zopf be-

[1]) Ann. Chem. 327, 336.

obachteten, in Blättchen von starkem Glasglanz kristallisierenden Körper total verschieden. Das Cladestin bleibt in der entsäuerten (d. h. mit Alkalibikarbonatlösung gewaschenen) Ätherlösung neben etwas Chlorophyll und Wachs, sowie l-Usninsäure, soweit solche nicht schon in *A* zur Abscheidung kam, zurück. Um diesen gelösten Anteil der Usninsäure aus dem Äther zu entfernen, empfiehlt sich, denselben wiederholt mit einer wäßrigen, mäßig konzentrierten Lösung von Kalium- oder Natriummonokarbonat zu waschen. Alsdann wird der Äther abdestilliert, wobei ein grünlichweißes Pulver zurückbleibt. Dieses Pulver wird in schwach erwärmtem Alkohol gelöst, und diese Lösung, wenn nötig, klar filtriert, aus welcher dann durch Zufügen von heißem Wasser das Cladestin abgeschieden wird. Durch wiederholtes Umlösen in heißem Alkohol und Zufügen von heißem Wasser wird das Cladestin von färbender Substanz völlig befreit und als weißes Kristallpulver erhalten. In dieser Form enthält es aber gleichwohl noch einen fremden Körper beigemengt, welcher die Eigenschaft besitzt, sich aus heißem Alkohol beim Erkalten gelatinös abzuscheiden. Zur Trennung von diesem Körper wird das Cladestin in so viel heißem Alkohol gelöst, daß sich davon beim Erkalten nichts oder kaum etwas abscheidet, was leicht daran erkenntlich ist, daß die beim Erkalten sich abscheidende Gallerte entweder homogen ist oder kaum Kristalle erkennen läßt, dann die Lösung von dieser Gallerte durch Absaugen getrennt und daraus das Cladestin durch heißes Wasser gefällt.

Das Cladestin bildet ein weißes mikrokristallinisches Pulver, welches sich gegen 240° gelblich färbt und bei 252° schmilzt. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem und kaltem Alkohol, wenig löslich in Äther oder Benzol. Wird die ätherische Lösung des Cladestins durch Destillation konzentriert, so scheidet es sich erst bei starker Konzentration, und zwar als weißes Pulver ab. Seine alkoholische Lösung reagiert neutral und färbt sich auf Zusatz von wenig Eisenchlorid dunkelbraunrot. In Natronlauge, Sodalösung oder Natriumbikarbonatlösung, sowie in Ammoniak, ist es unlöslich und färbt sich damit auch nicht. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit tiefgelber Farbe, welche beim Erwärmen ponceaurot wird. In heißem Eisessig löst es sich

leicht und scheidet sich daraus beim Erkalten allmählich als weißes, undeutlich kristallinisches Pulver wieder ab. Wird seine alkoholische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so wird das Cladestin in kugligen Gebilden erhalten.

Außer diesen drei Körpern, nämlich der l-Usninsäure, der Squamatsäure und dem Cladestin, enthält die *Cladina destricta* noch das oben erwähnte Pigment, welches sich mit violettroter Farbe in Äther, Alkohol, Chloroform oder Benzol löst und mit Cellulose oder sehr kleinen Mengen Natron blau gefärbte Verbindungen bildet, während größere Mengen Natron anscheinend diese Verbindungen verändert. Auch kalte verdünnte Salzsäure wirkt verändernd auf dieses Pigment; wird seine Auflösung in Kaliumbikarbonat, welche schön violettrot gefärbt ist, mit Salzsäure gefällt, so scheiden sich braunrote Flocken ab, welche sich zwar noch mit violettroter Farbe in Äther lösen, aber nicht imstande sind, jene indigoblauen Verbindungen zu bilden wie die anfängliche Substanz. Dieses Pigment findet sich nach meinen Beobachtungen außer in *Cladina destricta* noch in der *Cetraria nivalis* vor, und hoffe ich, die vorstehenden Bemerkungen über dasselbe später ergänzen zu können.

Cladonia furcata (Huds.) Fr. *β*) *racemosa* b) *recurva* Hoffm.

wurde in den Wäldern in der Nähe der Ruine Waldeck, zwischen Eisenbahnstation Talmühle und Teinach (Württemberg) gesammelt. Die Ätherlösung hatte bei der Extraktion dieser Flechte nichts abgeschieden; sie gab beim Waschen mit wäßriger Kaliumbikarbonatlösung nur Spuren einer Säure ab, welche daraus in bekannter Weise abgeschieden, sich ziemlich schwer in Äther löste und hieraus in farblosen mikroskopisch kleinen Schuppen kristallisierte. Die alkoholische Lösung dieser Säure reagierte deutlich sauer und färbte sich auf Zusatz von wenig Eisenchlorid dunkel weinrot. Die erhaltene Menge, welche von dieser Säure erhalten wurde, war indes so gering, daß von einer weiteren Untersuchung derselben abgesehen werden mußte.

Die von fraglicher Säure getrennte Ätherlösung gab bei der Destillation einen grünlichen Rückstand, welcher außer

Chlorophyll noch einen wachsartigen Körper enthielt, der nicht untersucht wurde.

Cetraria islandica (*L.*).

In meiner ersten Mitteilung über Flechten usw.[1]) wurde auf die Verschiedenheit der „Lichesterinsäuren" hingewiesen und angegeben, daß die in letzter Zeit von Duvernoy in Stuttgart und Bernhardi in Leipzig bezogene Cetrarie ein und dieselbe „Lichesterinsäure" enthalte, nämlich Proto-α-lichesterinsäure, $C_{18}H_{30}O_5$. Dagegen enthielt eine frühere, von Duvernoy bezogene Flechte, welche aus Tirol stammte, eine andere Lichesterinsäure. Meine weiteren Erkundigungen über die Herkunft der ersteren Flechte, welche also die Säure $C_{18}H_{30}O_5$ lieferte, haben ergeben, daß diese Flechte wahrscheinlich aus dem Fichtelgebirge stammt und daß auch die aus Leipzig bezogene ebendaher sein dürfte.

Es wurde damals nachgewiesen, daß die von Caesar und Loretz in Halle bezogene Flechte, in welcher R. Böhm[2]) eine Säure von der Formel $C_{19}H_{32}O_4$ gefunden haben wollte, ebenfalls Proto-α-lichesterinsäure, $C_{18}H_{30}O_5$, enthalte. Böhm gibt weiter an, daß er seine Säure von der Formel $C_{19}H_{32}O_4$ auch aus dem *Lichen islandic. elect. conc.* von Theuerkauf und Scheibner in Leipzig erhalten konnte. Ich habe mich deshalb auch an die ebengenannte Firma mit der Bitte gewandt, es möchte mir dieselbe von dem gleichen Material etwas ablassen, das sie an das pharmakologische Institut in Leipzig geliefert und das zu fraglicher Untersuchung gedient habe. Darauf erhielt ich von jener Firma die Mitteilung, daß sie zwar von dem bezeichneten Material nichts mehr besitze, daß aber die mir überlassene Probe Flechte von gleicher Herkunft wie jenes Material sei, nämlich aus dem Fichtelgebirge stamme. Der Versandt von dort erfolgt, soviel mir bekannt, von der Firma Karl Schmidt in Wunsiedel (bezw. jetzt von deren Nachfolgerin), und haben die von dort gelieferten Cetrarien nach meinen bisherigen Beobachtungen nur die Säure $C_{18}H_{30}O_5$ enthalten. Auch die von Theuerkauf und

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 26.
[2]) Arch. f. Pharm. 241, 3, 4.

Scheibner erhaltene Flechte macht darin keine Ausnahme. Die hieraus gewonnene Säure, welche in gleicher Art, wie früher [1]) angegeben, dargestellt worden war, gab von

0,2305 g, bei 60° getrocknet, 0,558 g CO_2 und 0,1955 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_5$:	Gefunden:
C	66,20	66,02 %
H	9,27	9,49 „.

Auch in ihren Eigenschaften stimmt diese Säure vollkommen mit Proto-α-lichesterinsäure überein.

Ich wende mich nun zu der *Cetraria islandica* vom Brocken, welche ich dort im Juni 1903 sammeln ließ. Auch die Flechte von dieser Herkunft, in der gleichen Weise untersucht wie die vorige, ergab die gleiche Säure, nämlich Proto-α-lichesterinsäure.

0,2295 g, im Exsikkator getrocknet, gaben 0,559 g CO_2 und 0,192 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_5$:	Gefunden:
C	66,20	66,42 %
H	9,27	9,36 „.

Bei der Neutralisation der Säure mit Ammoniak ergab sich die Sättigungskapazität zu 323. Die Säure war also nicht zweibasisch, wie ich früher für die betreffende Säure der Brockenflechte ermittelte. Um jedoch ganz gewiß darüber zu sein, daß sich nicht etwa in basischer Lösung ein zweibasisches Barytsalz bilde, wurde die mit Ammoniak neutralisierte Lösung der Säure noch mit etwas Ammoniak vermischt und dann mit Chlorbaryum gefällt.

0,3245 g bei 100° getrocknetes Barytsalz gaben 0,095 g SO_4Ba.

Dieses Resultat stimmt somit befriedigend zu der Formel: $(C_{18}H_{29}O_5)_2Ba$.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	17,43	17,23 %.

Es bleibt nun weiteren Versuchen vorbehalten, den Grund dieser Differenz gegen meine früheren Resultate, als auch gegen die von Schnedermann und Knop zu ermitteln. Daß diese Differenz nicht durch unzuverlässige Analysen be-

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 28.

dingt sein kann, wie Zopf[1]) für seine bezüglichen Resultate geltend macht, ist hier ausgeschlossen.

In betreff der Eigenschaften der vorliegenden Säure, der Proto-α-lichesterinsäure, habe ich als Ergänzung meiner früheren Angaben noch anzuführen, daß diese Säure bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 nach dem Verfahren von Zeisel kein Jodalkyl entbindet, aber sich im Verlaufe von 3 Stunden dabei großenteils verändert und in eine bei 70°—80° schmelzende Substanz übergeht. Ein kleiner Teil dieser Säure bleibt aber dabei unverändert. Eine Verwandlung der Proto-α-lichesterinsäure in die bei 122° schmelzende α-Lichesterinsäure findet also in diesem Falle nicht statt.

Fumarsäure.

Von Pfaff wurde aus dem isländischen Moos, wie diese Flechte früher meist genannt wurde, eine als Lichensäure bezeichnete Säure erhalten, deren Identität mit Fumarsäure später Schodler nachwies. Aus den Angaben beider Chemiker ist aber nicht ersichtlich, ob diese Säure frei oder gebunden in dieser Flechte enthalten ist. Schnedermann und Knop[2]) scheinen der Meinung gewesen zu sein, daß diese Säure frei in fraglicher Flechte enthalten sei, denn sie führen an, daß der heiße wäßrige Auszug aus dieser Flechte wegen der Fumarsäure sauer reagiere. Da aber die Fumarsäure zweibasisch ist, so könnte die saure Reaktion dieses Auszugs ebenso gut von einem sauren Salze dieser Säure bedingt sein.

Ich habe nun früher gezeigt, daß man aus solchem Auszug erst dann Fumarsäure mittels Äther gewinnen kann, nachdem mit Salzsäure angesäuert wurde, daß somit fragliche Säure in diesem Auszug nicht frei enthalten sein kann. Die so erhaltene Menge Fumarsäure ist aber im Vergleich zu der, welche beim Kochen der Flechte mit Kalkmilch erhalten wird, sehr gering.

Bekanntlich löst sich die Fumarsäure leicht in Äther. Wird aber diese Cetrarie am Rückfluß mit reinem Äther

[1]) Ann. Chem. 327, 354.
[2]) Dies. Journ. 39, 367.

extrahiert, so enthält dann die betreffende Lösung keine Spur von freier Fumarsäure gelöst, was doch beweist, daß diese Säure in der Flechte in irgend einer Weise gebunden enthalten ist. Ist freilich der Äther nicht frei von Alkohol, so enthält dann auch der betreffende Auszug fast immer etwas freie Fumarsäure, was die Folge der Einwirkung des Alkohols auf die in der Flechte enthaltenen Fumarsäureverbindung ist.

Aus diesem Grunde enthält auch die Lösung, wenn die Flechte mit Alkohol ausgekocht oder am Rückfluß durch Alkohol extrahiert wird, stets freie Fumarsäure. Auch wenn diese Extraktion durch methylalkoholhaltiges Aceton bewirkt wird, enthält die hierbei gewonnene Extraktlösung freie Fumarsäure.

Um die freie Fumarsäure in der betreffenden Lösung nachzuweisen, ist nur nötig, das Lösungsmittel (Äther, Alkohol oder Aceton) abzudestillieren und den Rückstand mit Wasser auszukochen. Die wäßrige Lösung wird sodann nach dem Erkalten abfiltriert und nun mit Äther extrahiert, der bei seiner Destillation alsdann einen kristallinischen Rückstand zurückläßt. Durch Behandlung des bei 80°—90° ausgetrockneten Rückstandes mit wenig kochendem Wasser lassen sich aus demselben kleine Mengen eines leicht schmelzbaren harzigen Körpers, welche der Rohsäure noch beigemengt sind beseitigen, während die Fumarsäure in Lösung geht und durch Verdunstung derselben für sich gewonnen wird. Übrigens ist der eben erwähnte harzige Körper wiederholt mit kleinen Mengen Wasser auszukochen, um die letzten Reste von Fumarsäure in Lösung zu bringen.

Die Bestimmung der Säure kann dann durch Wägung oder durch Titration der wäßrigen Lösung mit Kali- oder Natronlauge erfolgen.

Fumarprotocetrarsäure.

Die Fumarsäure ist nun in der fraglichen Cetrarie mit einer besonderen Säure, der Protocetrarsäure, verbunden. Letztere Säure lag mir früher[1]) ebenfalls vor, jedoch wurde

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 298.

dieselbe irrtümlich als identisch mit ihrer Fumarsäureverbindung gehalten, indem ich glaubte, daß die Differenz in der prozentischen Zusammensetzung beider Substanzen durch Wasser bedingt sei, welches in der Fumarsäureverbindung, wie sie anfänglich erhalten worden war, unzertrennbar enthalten wäre. Die Wiederholung dieser Untersuchung führte zwar zu einer gleichen Auffassung des Tatbestandes, bedingte aber gleichwohl eine wesentliche Ergänzung und Modifikation derselben.

Zur Darstellung dieser Verbindung diente durchgehends solches Material, aus welchem bei 48 Stunden dauernder Extraktion durch Äther die Proto-α-lichesterinsäure und färbende Materie, letztere in der Hauptsache, beseitigt worden war. Die nun folgende Ätherextraktion wurde wochen- und monatelang fortgesetzt. Dabei schied sich die fragliche Verbindung in Form von schmutzig grauen Krusten aus dem Äther ab. Die Verbindung wurde sodann durch Aufkochen mit Eisessig und folgendes Umkristallisieren aus heißem Eisessig gereinigt (Analyse I). Indes ist die derartige Reinigung der fraglichen Verbindung äußerst zeitraubend. Besser geht die Reinigung der Verbindung von statten bei Anwendung von Ammoniak oder Alkalibikarbonat, nur ist dafür zu sorgen, daß die Lösung hierbei nicht alkalisch wird, sondern stets sauer bleibt. Am besten gestaltet sich diese Reinigung, wenn zur Auflösung der Säure nur halb soviel von der Base genommen wird, als zur völligen Neutralisation der Säure erfordert wird. Werden diese Lösungen sogleich, nachdem sie klar filtriert sind, mit Salzsäure gefällt und die abgeschiedene Substanz sofort mit Äther ausgeschüttelt, wobei bei Anwendung von 1 g Säure mindestens 5 l Äther zu nehmen sind, so erhält man dann beim Destillieren des Äthers bis auf ein geringes Volumen (etwa 100—200 ccm) die Verbindung als ein weißes kristallinisches Pulver, das nach dem einmaligen Aufkochen mit etwas Eisessig vollkommen rein ist (Analyse II). Aus der betreffenden Mutterlauge erhält man dann noch etwas von dieser Verbindung, jedoch gelblich gefärbt, die aber nach dem Aufkochen mit Eisessig fast weiß wird (Analyse III).

Da die Extraktion mittels Äther überaus zeitraubend ist, so habe ich später diese Extraktion mit Aceton vorgenommen,

welche sehr rasch von statten geht, wenn das Aceton in der Wärme auf die zu lösende Substanz einwirken kann. In solcher Weise vollzog sich die Extraktion von 120 g Flechte binnen 6 Stunden, während zur völligen Extraktion einer gleichen Menge durch Äther mehrere Monate Zeit erforderlich waren. Dabei schied sich die gesuchte Verbindung aus dem Aceton als fast weiße lockere Masse ab, die in solcher Form sofort zur Darstellung weiterer Derivate derselben verwendet werden konnte. Indes wird die in Rede stehende Verbindung nur dann in dieser reineren Form erhalten, wenn vorher die Flechte mindestens 48 Stunden lang mit Äther extrahiert wurde.

Um nun diese Verbindung zu reinigen, kann man sie am Rückflußkühler durch Aceton umlösen und dann dieselbe noch mit etwas Eisessig aufkochen, wodurch ein etwaiger Gehalt freier Protocetrarsäure beseitigt wird, oder so verfahren, daß man die fein zerteilte Substanz mit dem zehnfachen Gewicht Aceton erwärmt, dazu allmählich $^1/_2$ n-Kalilauge bringt, bis sich auf einige Flocken alles gelöst hat, diese sauer reagierende Lösung nach dem Erkalten von der flockigen Abscheidung trennt und nach dem abermaligen Erwärmen mit dem fünffachen Volum Eisessig vermischt. Allmählich scheidet sich aus der Lösung die gesuchte Verbindung in kleinen, oft kuglig gruppierten Nadeln ab, die nach 48 Stunden gesammelt und noch mit verdünntem Aceton nachgewaschen werden (Analyse IV).

In diesen Fällen wurde die fragliche Verbindung frei von Alkyloxyl erhalten. Wurde aber zur Darstellung und Reinigung derselben alkoholhaltiges Lösungsmittel oder Alkohol selbst verwendet, so enthielt dann die Substanz Äthoxyl (Analyse V).

Zur Analyse diente die bei 120° getrocknete Substanz. Über 120° hinaus, bis auf etwa 180° erhitzt, zeigte sich kein Verlust, sodaß die bei 120° getrocknete Substanz als wasserfrei anzusprechen ist.[1])

---

[1]) Die in dies. Journ. [2] 57, 296 gemachte Angabe: Die Säure (also Fumarprotocetrarsäure) enthalte lufttrocken ein Mol. Kristallwasser, das häufig erst bei 130° weggeht, muß heißen: . . . enthält ein Mol. Kristallwasser, das nicht bei 130° weggeht.

I. 0,2025 g Substanz gaben 0,4155 g CO_2 und 0,069 g H_2O.
II. 0,2050 g Substanz gaben 0,4155 g CO_2 und 0,067 g H_2O.
III. 0,2430 g Substanz gaben 0,4925 g CO_2 und 0,0825 g H_2O.
IV. 0,2085 g Substanz gaben 0,4225 g CO_2 und 0,068 g H_2O.
V. 0,2265 g Substanz gaben 0,4655 g CO_2 und 0,081 g H_2O.

Aus meinen früheren bezüglichen Resultaten, welche ich des Vergleichs halber unten beifüge, hatte ich die Formel $C_{30}H_{24}O_{16} = C_{30}H_{22}O_{15}, H_2O$ für die Fumarprotocetrarsäure abgeleitet, welche aber auf Grund der unten angeführten Bestimmungen in $C_{62}H_{50}O_{35} = C_{62}H_{46}O_{33} + 2H_2O$ abzuändern ist.

Berechnet für $C_{62}H_{50}O_{35}$:

C	55,78 %
H	3,77 „

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	früher:
C	55,62	55,21	55,27	55,26	56,04	55,44—56,15 %
H	3,81	3,65	3,79	3,65	4,00	3,56— 3,86 „.

Die zu Analyse V dienende Substanz wurde, wie oben angeführt, unter Anwendung von Alkohol gereinigt und enthielt nun 0,80 % Äthoxyl, während aus der Mutterlauge derselben ein Präparat erhalten werden konnte, welches bei einem Gehalt von 58,07 % C und 4,23 % H sogar 5,68 % Äthoxyl enthielt.

Was nun die in der neuen Formel enthaltenen 2 Mol. H_2O betrifft, so betrachte ich dieselben als accessorisch für diese Verbindung; dieses Wasser läßt es aber zu, daß sich die Verbindung unter gewissen Umständen glatt in ihre Komponenten zersetzen kann. Erhitzt man z. B. diese Substanz im Probierrohr, so tritt bald der Punkt ein, in welchem die Sublimation von Fumarsäure beginnt, nachdem vorher die Zersetzung der Substanz glatt gemäß der Gleichung $C_{62}H_{46}O_{33} + 2H_2O = 2C_4H_4O_4 + C_{54}H_{42}O_{27}$ stattfand.

Die Fumarprotocetrarsäure kristallisiert in mikroskopisch kleinen weißen Nadeln, die nicht selten, konzentrisch gruppiert, kuglige Kristallaggregate bilden. Sie ist wasserfrei, beginnt sich gegen 240° zu bräunen und ist bei 260° tief schwarz ohne jedoch geschmolzen zu sein. Über diese Temperatur hinaus erhitzt, sublimiert Fumarsäure und bläht sich die Masse etwas auf. Kochendes Wasser, Äther oder Aceton entziehen der Verbindung keine Fumarsäure, lösen aber die Substanz

etwas. Die wäßrige Lösung, welche schwach sauer reagiert, schmeckt deutlich bitter, während die Substanz selbst intensiv bitter schmeckt. Die Fumarprotocetrarsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur nahezu unlöslich in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig, sehr schwer löslich in diesen Solventien bei deren Siedetemperatur. Am besten löst noch heißes Aceton, während Chloroform, Benzol und Ligroïn ohne lösende Wirkung auf diese Substanz sind. Die frisch bereitete alkoholische Lösung reagiert deutlich sauer und färbt sich mit wenig Eisenchlorid purpurrot. Wird mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzter Alkohol angewandt, so färbt sich das Ungelöste sowohl, wie die Lösung bei der Siedetemperatur des Alkohols bald unter Entwicklung von Kohlensäure schön blaugrün. Konzentrierte Schwefelsäure färbt die Substanz rot und gibt damit bald eine dunkel braunrote Lösung, welche auf Zusatz von Wasser rotbraune amorphe Flocken niederfallen läßt.

In Ammoniak, Kaliummono- und -bikarbonat, Soda, Kali- oder Natronlauge löst sich diese Verbindung leicht und wird mehr oder weniger unverändert daraus durch Essigsäure gefällt, sofern die Lösung in Basen noch sauer war. Wendet man dagegen zur Fällung Salzsäure an, so entsteht auch in diesen sauren Lösungen eine Fällung, welche im wesentlichen aus Protocetrarsäure besteht. Schüttelt man aber die frische Fällung, ohne sie von der Mutterlauge zu trennen, mit Äther, so erhält man die unveränderte Verbindung, in der Hauptsache wenigstens, zurück. Neutralisiert man die saure Lösung der Verbindung mit Kali- oder Natronlauge, so befindet sich nun in dieser gelblichen Lösung neben fumarsaurem Alkali das Alkalisalz des anderen Komponenten, der Protocetrarsäure. Letztere Säure ist außer der Fumarsäure ausschließlich in der Lösung enthalten, wenn der Zusatz von Alkali über den Neutralitätspunkt hinaus erfolgte, die Lösung somit nun basisch reagiert. Bis zur Neutralisation wurde an $^1/_2$ n-Kalilauge so viel verbraucht, daß sich hieraus $M = 177—186$ ergab. Dieser Wert ist aber zu versiebenfachen, sodaß M zu $1239—1302$ gefunden wurde, während die obige Formel $M = 1334$ ergibt. Läßt man übrigens die neutralisierte Lösung kurze Zeit stehen, so nimmt sie von neuem saure Reaktion an, sodaß sich hieraus

genügend erklärt, daß bei der Titration, und zwar unter Anwendung von Lackmuspapier als Indikator, nicht ganz der berechnete Wert erhalten wurde. Ganz unbrauchbar erwies sich hierbei Phenylphtaleïn. Wird die verdünnte neutralisierte Lösung mit Chlorbaryum vermischt, so entsteht ein gelblicher flockiger Niederschlag, der aus protocetrarsaurem Baryum besteht, während in der Lösung fumarsaures Salz gelöst bleibt, in welcher nun die Menge der Fumarsäure bestimmt werden kann. Zu dem Zweck ist der Niederschlag gut auszuwaschen, das Filtrat und das Waschwasser zusammen auf ein kleines Volumen einzudampfen, mit Salzsäure die in Lösung sich befindliche Protocetrarsäure auszufällen, die letztere Säure abzufiltrieren und die Fumarsäure in der S. 458 angegebenen Weise zu bestimmen. Es gaben:

I. 0,523 g bei 120° getrockneter Fumarprotocetrarsäure 0,0895 g Fumarsäure.
II. 0,529 g bei 120° getrockneter Fumarprotocetrarsäure 0,090 g Fumarsäure.
III. 0,777 g bei 120° getrockneter Fumarprotocetrarsäure 0,134 g Fumarsäure.

	Berechnet für $C_{62}H_{50}O_{35}$:	Gefunden: I.	II.	III.
$2C_4H_4O_4$	17,38	17,11	17,01	17,26 %.

Die Zersetzung der Verbindung $C_{62}H_{50}O_{35}$ erfolgt also tatsächlich im Sinne der Gleichung:

$$C_{62}H_{50}O_{35} = C_{62}H_{46}O_{33} + 2H_2O = 2C_4H_4O_4 + C_{54}H_{42}O_{27}.$$

Findet dagegen die Zersetzung der Verbindung durch Alkali in Gegenwart von Alkohol statt, so entsteht, wie unten gezeigt wird, außer Fumarsäure Diäthylprotocetrarsäure:

$$C_{62}H_{46}O_{33} + 2C_2H_6O = 2C_4H_4O_4 + C_{54}H_{40}(C_2H_5)_2O_{27}.$$

Diese Tatsache scheint mir dafür zu sprechen, daß die 2 Mol. H_2O, welche ich als accessorisch in der Fumarprotocetrarsäure annehme, in dieser Form in der fraglichen Verbindung wirklich enthalten sind, und daß daher dieselbe nicht eine einfache, lose Anlagerung von Fumarsäure an Protocetrarsäure ist, wie Simon[1]) annimmt. Solange die außerhalb des Moleküls der Fumarprotocetrarsäure $C_{62}H_{46}O_{33}$

[1]) Arch. d. Pharm. 240, 556.

befindlichen 2 Mol. H_2O durch Neutralisation der Säure mittels Alkali nicht in Anspruch genommen werden, bleibt das Molekül dieser Säure erhalten, anderenfalls zerfällt dasselbe aber glatt in Fumarsäure und Protocetrarsäure. Die fragliche Doppelsäure vermag daher nur saure Salze zu bilden, keineswegs neutrale Salze; es ist deshalb das früher kurz erwähnte Barytsalz[1]) der Fumarprotocetrarsäure auch nicht ein Salz dieser Säure gewesen, sondern ein solches der Protocetrarsäure. Die sauren Alkalisalze der Fumarprotocetrarsäure sind übrigens in Wasser sehr leicht löslich und zur näheren Untersuchung nicht geeignet.

Protocetrarsäure.

Die Protocetrarsäure entsteht nun aus der Fumarprotocetrarsäure in allen den Fällen, in welchen die Doppelsäure durch freies Alkali mindestens zur Hälfte gesättigt wird. Erfolgt diese Sättigung vollständig oder wird mehr Alkali hinzugebracht, als zur Sättigung der Säure erforderlich ist, so wird die Doppelsäure vollständig zersetzt und ist dann in der Lösung neben Protocetrarsäure nur Fumarsäure enthalten, indem die im Molekül der Fumarprotocetrarsäure enthaltenen 2 Mol. Wasser diesen Zerfall der Säure ermöglichen. Wenn daher Fumarprotocetrarsäure in überschüssigem Ammoniak gelöst wird, so fällt daraus einerseits Salzsäure Protocetrarsäure, andererseits Chlorbaryum protocetrarsauren Baryt. Im gleichen Sinne verläuft die Reaktion, wenn die gepaarte Säure mit Kali- oder Natronlauge neutralisiert oder in überschüssiger Kalium- oder Natriumbikarbonatlösung gelöst wird.

Zur Darstellung der Protocetrarsäure eignet sich nun am besten, entweder die gepaarte Säure in überschüssiger Kalium- oder Natriumbikarbonatlösung zu lösen und die Protocetrarsäure aus der stark verdünnten Lösung mit Salzsäure auszufällen oder dieselbe mit Ammoniak, Kali- oder Natronlauge zu neutralisieren und die ebenfalls stark verdünnte Lösung mit Chlorbaryum so lange zu vermischen, als noch ein Niederschlag entsteht. Der sich hierbei abscheidende protocetrarsaure

---

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 299. Das Gleiche gilt von dem dort erwähnten Silbersalz.

Baryt wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und noch feucht durch Salzsäure zersetzt. Durch Umlösen der feuchten Säure in der zur Lösung geringsten erforderlichen Menge heißen Eisessigs und Zufügen von etwas Tierkohle wird dieselbe gereinigt; zweckmäßig wird der klar filtrierten heißen Lösung bis zu beginnender Trübung heißes Wasser hinzugemischt. Es scheidet sich dann die Protocetrarsäure in hyalinen Kristallaggregaten ab, welche bei dem Trocknen an der Luft undurchscheinend, weiß werden. Die Protocetrarsäure, in dieser Weise dargestellt, enthält kein Kristallwasser.

I. 0,2605 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,5515 g CO_2 und 0,0865 g H_2O.

II. 0,192 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,407 g CO_2 und 0,0685 g H_2O.

	Berechnet für $C_{54}H_{42}O_{27}$:	Gefunden: I.	II.
C	57,73	57,73	57,81 %
H	3,77	3,71	3,98 „ .

Die Protocetrarsäure löst sich ziemlich gut in heißem Alkohol, Aceton oder Eisessig und scheidet sich daraus beim Erkalten eventuell Verdunsten des Lösungsmittels in sphärischen hyalinen Kristallaggregaten ab, löst sich aber sehr schwer in Äther, nicht in Chloroform, Benzol oder Ligroïn. Frisch gefällt ist sie in kaltem und heißem Wasser etwas löslich, erteilt demselben bitteren Geschmack und saure Reaktion. In alkoholischer Lösung gibt sie mit wenig Eisenchlorid purpurrote Färbung. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit roter Farbe und erzeugt Wasser in dieser Lösung die Fällung von rotbraunen amorphen Flocken. Wird die Säure mit Alkohol erhitzt, der mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuert ist, so färbt sich die Lösung anfänglich rosa, dann violett nnd schließlich schön dunkelblau.

Etwas über 200° erhitzt, beginnt die Säure sich zu färben und wird gegen 250° ganz schwarz, ohne zu schmelzen. Wird die Säure im Probierglas über der freien Flamme rasch erhitzt, so schwärzt sich dieselbe, bläht sich dann erheblich auf, ohne jedoch ein Sublimat zu geben.

Kali- oder Natronlauge, Kali- oder Natriummonokarbonat, sowie die betreffenden Bikarbonate und Ammoniak lösen die Säure sehr leicht, welche sich damit neutralisieren läßt. Bei

Anwendung von $^1/_{10}$ n-Kalilauge ergab sich in alkoholischer Lösung als einfachster Wert für $M = 372—380$. Die neutralen Lösungen sind gelblich gefärbt. Wurde zu der mit Wasser vermischten Säure nur halb so viel Kalilauge hinzugesetzt, als zur vollständigen Sättigung derselben nötig war, so blieb zwar ein ansehnlicher Teil der Säure ungelöst, gleichwohl nahm die Lösung saure Reaktion an; es scheint also, daß sich die Säure im protocetrarsauren Kalium etwas löst. War Alkohol oder Aceton zugegen, so wurden allerdings bei hälftigem Zusatz von Alkali auch stark sauer reagierende Lösungen erhalten.

Die sauer reagierenden Lösungen der Protocetrarsäure, partiell durch Alkali abgestumpft, sind verhältnismäßig nur wenig gefärbt und ändern ihre gelbliche Farbe nicht merklich binnen eines Tages, während die neutralisierten und namentlich die einen Überschuß von Alkali enthaltenden Lösungen sich sehr bald dunkler färben und schließlich dunkelbraun werden. Dann erzeugt Salzsäure in solchen gefärbten Lösungen einen braunen flockigen Niederschlag von mehr oder weniger veränderter Protocetrarsäure. Wird die frisch gefällte Protocetrarsäure mit Barytwasser gekocht, so bildet sich protocetrarsaurer Baryt, der sich aber mehr und mehr rotbraun färbt. Kohlensaurer Baryt scheint sich dabei nicht zu bilden.

Was dann die Salze der Protocetrarsäure betrifft, so werden das Kalium- und Natriumsalz dieser Säure beim Verdunsten ihrer alkoholischen Lösungen als braune, in Wasser leicht lösliche Massen erhalten. Das Kaliumsalz scheint übrigens aus Aceton in weißen körnigen Kristallen anschießen zu können.

Wird die mit Kalilauge oder Ammoniak neutralisierte Lösung der Protocetrarsäure mit Chlorbaryum vermischt, so fällt das Barytsalz der Säure in weißlichen amorphen Flocken nieder, die sich mit kaltem Wasser gut auswaschen lassen. Das Barytsalz löst sich sehr wenig in Wasser und bildet nach dem Trocknen an der Luft dunkle Brocken, welche, ohne zu schmelzen oder sich aufzublähen, über der Flamme an der Luft zu kohlensaurem Baryt verbrennen.

Dieses Barytsalz wird auch erhalten, wenn die mit Alkali neutralisierte verdünnte wäßrige Lösung der Fumarprotocetrarsäure mit Chlorbaryum gefällt wird, wie oben ausgeführt wurde.

Die Analysen II—IV beziehen sich auf Material von solcher Darstellung.

	Berechnet für $(C_{54}H_{39}O_{27})_2Ba_3$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	48,89	48,67	48,02	48,62	48,71 %
H	2,96	3,01	2,99	3,03	2,83 „
Ba	15,54	15,99	15,71	15,33	15,71 „.

Wird die Protocetrarsäure in einem Überschuß von Ammoniak gelöst und nun mit Chlorbaryum gefällt, so resultiert ein Niederschlag, der zwar dem des vorbezeichneten Salzes gleicht, allein der nach der Formel $C_{54}H_{38}O_{27}Ba_2$ zusammengesetzt ist.

0,3098 g, bei 120° getrocknet, gaben 0,103 g SO_4Ba.

	Berechnet:	Gefunden:
2 Ba	19,72	19,52 %.

Das Calciumsalz wurde direkt durch Neutralisation der Fumarprotocetrarsäure mit $^1/_{10}$ n-Kalilauge und Fällung der verdünnten wäßrigen Lösung mit Chlorcalcium dargestellt. Es bildet durchscheinende amorphe Flocken, die sich sehr schwer in Wasser lösen und nach dem Trocknen an der Luft zu unansehnlichen dunklen Brocken zusammenschrumpfen.

0,3845 g bei 120° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen 0,0705 g SO_4Ca.

	Berechnet für $(C_{54}H_{39}O_{27})_2Ca_3$:	Gefunden:
Ca	5,08	5,38 %.

Das Silbersalz ist ein gelblicher amorpher Niederschlag, der nicht weiter untersucht wurde.

Dagegen wurde noch geprüft, ob die Fumarprotocetrarsäure aus ihren Komponenten sich darstellen lasse. Zu dem Zwecke wurde die Protocetrarsäure in heißem Eisessig oder Aceton gelöst und dazu die berechnete Menge, ja selbst ein Überschuß von Fumarsäure, in dem gleichen Solvens gelöst, hinzugebracht. Allein in keinem Falle resultierte die gesuchte Fumarprotocetrarsäure, sondern es schied sich zuerst Protocetrarsäure, dann Fumarsäure aus. Letztere ließ sich durch Äther leicht wegnehmen, während Äther aus Fumarprotocetrarsäure keine Spur Fumarsäure aufnimmt. Damit dürfte wohl dargetan sein, daß in der Fumarprotocetrarsäure keine

lose Verbindung von Fumarsäure mit Protocetrarsäure vorliegt, wie von anderer Seite behauptet wurde.

Die Protocetrarsäure wird durch Methyl- oder Äthylalkohol leicht alkyliert, und es entstehen Verbindungen, von denen die eine unter dem Namen „Cetrarsäure" seit mehr als fünf Dezennien bekannt ist.

Trimethylprotocetrarsäure.

Diese Säure wird erhalten, wenn fein gepulverte Fumarprotocetrarsäure (1 g) mit 15 ccm Methylalkohol in geschlossenem Rohr so lange (etwa 48 Stunden lang) auf 100° erhitzt wird, bis an Stelle der pulverigen Säure sich kleine glänzende Kristalle gebildet und abgeschieden haben. Die erkaltete Lösung wird sodann von diesen Kristallen getrennt und die Kristallmasse noch mit wenig Eisessig aufgekocht. Nach dem Erkalten wird filtriert, mit Wasser gut nachgewaschen, dann die lufttrockne Masse mit der zwanzigfachen Menge Methylalkohol erwärmt und darein $^1/_2$ n-Kalilauge bis zur Neutralisation der Lösung eingetragen. Alsbald scheidet sich nun trimethylprotocetrarsaures Kalium aus. Dasselbe wird nach Beseitigung der Mutterlauge mit Hilfe einer wäßrigen Lösung von Kaliummonokarbonat gelöst, daraus die Säure mittels Salzsäure abgeschieden und diese durch wiederholtes Umkristallisieren aus kochendem Eisessig gereinigt.

Die Trimethylprotocetrarsäure enthält kein Kristallwasser; zur Analyse diente bei 120° getrocknete Substanz. Davon gaben:

0,132 g 0,285 g CO_2 und 0,0515 g H_2O.
0,1925 g nach Zeisels Verfahren 0,1095 g AgJ.

Berechnet für $C_{34}H_{30}O_{24}.(OCH_3)_3$:		Gefunden:
C	58,75	58,88 %
H	4,17	4,16 „
OCH_3	7,96	7,56 „.

Die Trimethylprotocetrarsäure bildet farblose kurze Prismen und Rhomboëder. Indes hält es sehr schwer, diese Säure vollkommen farblos zu erhalten; meistens erscheinen die Kristalle derselben gelblich. Die Kristalle beginnen gegen 200° sich zu bräunen und sind bei 240° tief schwarz, ohne ge-

schmolzen zu sein. Die Säure löst sich am besten in heißem Eisessig, weniger gut in heißem Alkohol und Aceton, kaum in Äther, nicht in Benzol, Ligroïn, Chloroform und Wasser. Ihre alkoholische Lösung reagiert sauer und gibt mit wenig Eisenchlorid purpurrote Färbung. Wird die alkoholische Lösung mit etwas Schwefelsäure vermischt und erhitzt, so bildet sich Trimethylcetrol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelblicher Farbe, jedoch wird die Lösung rasch blutrot, dann dunkel rotbraun. In Kali- oder Natronlauge löst sich diese Säure mit gelblicher Farbe und erzeugt Salzsäure in diesen Lösungen weiße amorphe Niederschläge der unveränderten Säure, die sich aber bald in kleine Nadeln umsetzen. Weniger leicht löst sich die Trimethylprotocetrarsäure in Ammoniaklösung, selbst beim Erwärmen, und erzeugt auch in dieser Lösung Salzsäure eine Fällung der Säure. Wird dagegen die Säure mit ammoniakalischem Alkohol erwärmt, so scheiden sich dann aus der Lösung kleine gelbliche Nadeln ab, welche wohl das Ammoniaksalz der Trimethylprotocetrarsäure sind.

Das Kaliumsalz dieser Säure wird erhalten, wenn dieselbe mit Alkohol erwärmt und dazu $^1/_2$ n-Kalilauge bis zur Neutralisation gebracht wird. Sogleich scheidet sich das Kaliumsalz in Kristallen ab, das nach der Trennung von der Mutterlauge ein weißes Pulver darstellt, welches aus kleinen weißen Nadeln besteht. Es löst sich sehr schwer in heißem Wasser und bildet eine blaues Lackmuspapier stark rötende Lösung. Es enthält kein Kristallwasser.

0,2695 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,0545 g SO_4K_2.

	Berechnet für $C_{57}H_{45}O_{27}K_3$:	Gefunden:
K	9,18	9,07 %.

Wurde dieses Salz mit Alkohol erwärmt und die gleichberechnete Menge $^1/_2$ n-Kalilauge hinzugegeben, so schieden sich nun beim Verdunsten der Lösung im Exsikkator schöne, weiße Nadeln ab, die sich leicht in Alkohol und in heißem Wasser lösten, jedoch mit letzterem eine basisch reagierende Lösung gaben.

0,3115 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,1065 g SO_4K_2.

Dieses Resultat würde annähernd einer Verbindung von

der Formel $C_{57}H_{43}O_{27}K_5$ entsprechen (ber. 14,5% K, gef. 15,0%). Aus dieser Verbindung ließ sich die Säure durch Salzsäure unverändert wieder abscheiden.

Trimethylcetrol.

Wird 1 g der Trimethylprotocetrarsäure oder Fumarprotocetrarsäure mit 15 ccm Methylalkohol, welcher mit 0,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure vermischt ist, in ein Glasrohr eingeschlossen und die Mischung mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt, so färbt sich die Lösung erst rosa, dann violett und schließlich dunkelblau, auch hat sich in der Lösung nach 6 Stunden ein dunkelblauer Niederschlag abgeschieden. Beim Öffnen des Rohres entweicht Kohlensäure, in Lösung befindet sich dann Trimethylcetrol, während der dunkelblaue Niederschlag im wesentlichen aus Polytrimethylcetrol besteht. Letzterer Körper ist in Alkohol, Aceton oder Eisessig nahezu unlöslich; er wurde, da er nicht von Unreinigkeiten befreit werden konnte, nicht weiter untersucht.

Was das Trimethylcetrol betrifft, so wurde die alkoholische Lösung desselben in kaltes Wasser eingetragen und dadurch der Farbkörper ausgefällt, dieser gut mit Wasser ausgewaschen, dann von neuem in Methylalkohol gelöst und abermals durch Wasser ausgefällt. Der Farbkörper bildet nach dem Trocknen im Exsikkator grünlichblaue Brocken, hält dann aber noch Wasser zurück, das jedoch bei 100° vollständig entweicht.

0,187 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach dem Verfahren von Zeisel 0,1275 g AgJ.

	Berechnet für $C_{54}H_{46}O_{20}$:	Gefunden:
$3OCH_3$	9,16	9,00%.

Das Trimethylcetrol gleicht in seinen Eigenschaften dem Diäthylcetrol (s. unten) und entsteht aus der Trimethylprotocetrarsäure nach der Gleichung:

$$C_{57}H_{46}O_{27} = C_{54}H_{46}O_{20} + 3CO_2 + H_2O.$$

Dimethylprotocetrarsäure

entsteht beim einstündigen Kochen von 2 g Fumarprotocetrarsäure, 1,2 g fein gepulvertem Kaliumbikarbonat und 200 ccm Methylalkohol am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten der

Lösung wird diese vom Ungelösten abgegossen, der Methylalkohol bis auf etwa 30 ccm abdestilliert, worauf nun beim Erkalten das dimethylprotocetrarsaure Kalium in kleinen Nadeln kristallisiert. Diese Kristalle werden von der Mutterlauge getrennt, noch mit wenig Methylalkohol nachgewaschen und dann nach dem Trocknen an der Luft mit Hilfe von Kaliummonokarbonat in Wasser gelöst. Salzsäure erzeugt in dieser Lösung einen weißen flockigen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen an der Luft in heißem Eisessig gelöst wird, aus welchem sich nun die fragliche Säure in kleinen Kristallen abscheidet, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Eisessig vollkommen rein erhalten wird. Diese Säure kristallisiert ebenfalls wasserfrei.

0,181 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,387 g CO_2 und 0,066 g H_2O.

0,196 g, bei 100° getrocknet, gaben nach dem Verfahren von Zeisel 0,0835 g AgJ.

	Berechnet für $C_{54}H_{40}O_{25}(OCH_3)_2$:	Gefunden:
C	58,42	58,31 %
H	4,01	4,08 „
OCH_3	5,36	5,62 „.

Die Dimethylprotocetrarsäure löst sich leichter in heißem Eisessig und Alkohol als die vorige Säure, nicht in Äther, Benzol, Ligroïn und Chloroform, und gibt in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid purpurrote Färbung. Die Säure bildet kurze gelbliche Prismen, welche gegen 240° sich zu bräunen beginnen und bei 260° ganz schwarz werden, ohne zu schmelzen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Säure mit gelblicher Farbe, die aber bald blutrot wird. In Kali- oder Natronlauge löst sich die Säure ebenfalls mit gelblicher Farbe; jedoch fällt Salzsäure daraus die unveränderte Säure in weißen amorphen Flocken. Wird die Säure mit schwefelsäurehaltigem Methylalkohol auf 100° erhitzt, so nimmt die Lösung eine dunkelblaue Färbung an. Ob sich hierbei Dimethylcetrol bildet oder vielleicht Trimethylcetrol ist noch nicht ermittelt worden.

Mit Kalium bildet die gereinigte Säure ein in Alkohol schwer lösliches, in kleinen farblosen Prismen kristallisierendes Salz, welches nach der Titration auf 1 Mol. Säure 3 At. K

enthält, jedoch in wäßriger Lösung blaues Lackmuspapier stark rötet.

Triäthylprotocetrarsäure (Cetrarsäure).

Die Cetrarsäure wurde von Schnedermann und Knop[1]) durch Einwirkung von Alkohol auf die mit etwas Kaliumkarbonat vermischte Flechte, von Simon[2]) durch Einwirkung von Alkohol auf die vorher längere Zeit mit Äther behandelte Flechte erhalten. In letzterem Falle blieb bei der Ätherbehandlung über 1 % Fumarprotocetrarsäure in der Flechte ungelöst zurück, aus welcher sich dann die besagte Cetrarsäure bildete.

Die gleiche Säure wurde früher von mir[3]) durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Fumarprotocetrarsäure erhalten, allerdings nicht rein, da die Überführung des Materials in das betreffende Kaliumsalz unterlassen wurde. Die nachträgliche Bestimmung des Äthoxyls in dem originalen Material ergab 7,19 %. Bei der Titration der Substanz mit $^1/_2$ n-Kalilauge ergab sich $M = 398$ und schied sich dann ein Kaliumsalz ab, dessen Eigenschaften, mit Ausnahme der Reaktion der wäßrigen Lösung desselben gegen Lackmuspapier, befriedigend mit den bezüglichen Angaben von Simon übereinstimmten. In der Mutterlauge von diesem Salze war noch eine amorphe bräunliche Substanz enthalten, die ohne Zweifel die Resultate, welche bei der Analyse der Originalsubstanz erhalten wurden, beeinflußte. Aus dem genannten Kaliumsalze wurde die Säure durch direkte Lösung in heißem Eisessig erhalten und so in kleinen farblosen Nadeln gewonnen, denen freilich der seidenartige Glanz fehlte, den Schnedermann und Knop, sowie Simon an den Kristallen der Cetrarsäure beobachteten. Nach Simon wird diese Säure von E. Merck unter dem Namen Cetrarin in den Handel gebracht. Indes hatten die Kristalle vom Cetrarin, welche ich zum Vergleich von E. Merck bezog, keinen Seidenglanz. Diese Substanz bildete vielmehr

---

[1]) Ann. Chem. 55, 144.

[2]) Archiv d. Pharm. 240, 321.

[3]) Dies. Journ. [2] 57, 300. Seite 301, Zeile 18 von oben muß es heißen: Ätzkali statt Ammoniak.

weiße glanzlose Brocken, die aus mikroskopisch kleinen platten Nadeln bestanden. Auch nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol fehlte der weißen Kristallmasse der bezeichnete Glanz. Das originale Präparat war wasserfrei und verbrannte im Sauerstoffstrome ohne Hinterlassung von Asche.

0,1815 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,397 g CO_2 und 0,0745 g H_2O.

0,2075 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisels Verfahren 0,105 g AgJ.

0,225 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisels Verfahren 0,119 g AgJ.

	Berechnet für $C_{54}H_{39}O_{24}.(OC_2H_5)_3$:	Gefunden: Hesse		Simon	
C	59,81	59,65	—	59,81	60,45 %
H	4,49	4,59	—	5,25	5,11 „
OC_2H_5	11,17	9,70	9,86	—	11,09 „.

Die Zusammensetzung meines von Merck bezogenen Präparates stimmt mit Ausnahme des Äthoxylgehaltes gut zu der beigegebenen Formel. Der etwa 1 % minder betragende Gehalt an Äthoxyl deutet auf einen Gehalt des Präparates an Diäthylprotocetrarsäure hin, wodurch wohl bedingt wurde, daß den betreffenden Kristallen der Seidenglanz fehlte. Die Substanz färbt sich gegen 230° und wird bei 260° ganz schwarz, ohne zu schmelzen. Wurde diese Substanz in heißer alkoholischer Lösung mit $^1/_2$ n-Kalilauge neutralisiert, so ergab sich $M = 396$. Das Kaliumsalz schied sich sofort in kleinen weißen Nadeln ab bis auf kleine Mengen, welche durch Verdunsten der Mutterlauge erhalten wurden. Das Salz war wasserfrei und ergab von

0,200 g, bei 100° getrocknet, 0,0395 g SO_4K_2.

0,2115 g, bei 100° getrocknet, nach Zeisels Verfahren 0,0995 g AgJ.

	Ber. für $C_{54}H_{36}O_{24}.K_3.(OC_2H_5)_3$:	Gefunden:
K	8,88	8,86 %
OC_2H_5	10,22	9,02 „.

Der Ausfall im Äthoxylgehalt wiederholt sich bei dem Kaliumsalz in derselben Größe wie bei der sauren Substanz. Immerhin ergibt sich hieraus, daß das fragliche Cetrarin im wesentlichen aus Triäthylprotocetrarsäure bestand. Simon gibt nun für das betreffende Kaliumsalz an, das er als das saure Salz anspricht, daß sich dasselbe in warmem Wasser

mit neutraler Reaktion löse. Dies beruht entschieden auf einem Irrtum, denn in Wasser löst sich dieses Salz, trotzdem daß es in alkoholischer Lösung der Säure durch Neutralisation mit Alkali erhalten wurde, mit saurer Reaktion. Um diese Reaktion bei 0,834 g Kaliumsalz aufzuheben, war ein Zusatz von 0,05839 g KOH nötig, also auf 1 Mol. Salz (mit 3 At. K) 1,64 At. K. Die so neutralisierte Lösung wurde mit Chlorbaryum gefällt, wodurch ein weißer flockiger, amorpher Niederschlag entstand, der sich mit kaltem Wasser gut auswaschen ließ und nach dem Trocknen im Exsikkator unansehnliche Brocken darstellte.

0,440 g bei 120° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen 0,156 g SO_4Ba = 20,35 % Ba.

Dieses Resultat stimmt gut zu der eben angeführten Sättigungsmenge der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes.

Von Schnedermann und Knop wurde angeführt, daß sich die Cetrarsäure, also die Triäthylprotocetrarsäure, mit Salzsäure oder Schwefelsäure befeuchtet und dann mit Alkohol erhitzt, in einen blauen Körper verwandelt. Wird die fragliche Substanz, welche von E. Merck geliefert wurde, in dem oben angegebenen Verhältnis mit schwefelsäurehaltigem Alkohol erhitzt, so wird rasch damit eine dunkelblaue Lösung erzielt, welche als färbenden Bestandteil Triäthylcetrol enthält, während Kohlensäure entweicht.

Ich habe nun versucht, selbst die fragliche Säure aus der betreffenden Flechte darzustellen, und zwar diente dazu Material, das wie oben angegeben, zunächst mit Äther behandelt worden war. 120 g dieser mit Äther behandelten Flechte gaben, mit Aceton am Rückflußkühler extrahiert, 3,2 g Fumarprotocetrarsäure. Darnach wurde die Flechte noch sechs Stunden lang in der Wärme am Rückflußkühler mit Alkohol behandelt, wobei nur eine sehr geringe Menge von gefärbten Schmieren erhalten wurde. Hierauf wurde die gleiche Menge Flechte von derselben Ätherbehandlung anstatt mit Aceton, mit Alkohol 6 Stunden lang am Rückflußkühler behandelt, dann diese Lösung, welche beim Erkalten nichts abgeschieden hatte, durch Destillation auf ein geringes Volumen gebracht und so 2,5 g einer Kristallisation erhalten, welche durch wiederholtes Umlösen aus heißem Alkohol gereinigt wurde.

Diese Substanz bildete farblose glanzlose Nadeln und verhielt sich dem von Merck bezogenen Cetrarin ganz ähnlich.

0,2265 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,4955 g CO_2 u. 0,102 g H_2O.

0,2345 g, bei 100° getrocknet, gaben nach dem Verfahren von Zeisel 0,107 g AgJ.

	Ber. für $C_{54}H_{30}O_{24}.(OC_2H_5)_3$:	Gefunden:
C	59,81	59,66 %
H	4,49	5,03 „
OC_2H_5	11,17	8,75 „.

Das fragliche Derivat stimmt im Ganzen genommen mit der Cetrarsäure von Schnedermann und Knop überein, enthält aber selbst etwas weniger Äthoxyl als das Mercksche Präparat. Ich hoffe indes, diese Differenz in den weiter in dieser Richtung vorzunehmenden Versuchen noch beseitigen zu können.

Diäthylprotocetrarsäure

bildet sich, wenn 4 g Fumarprotocetrarsäure mit 1,6 g fein gepulvertem Kaliumbikarbonat und 250 ccm 97 prozent. Alkohol eine Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt werden. Nach dem Erkalten wird die klare Lösung von dem Ungelösten, das in der Hauptsache aus fumarsaurem Kalium besteht, abgegossen und die Lösung bis zur beginnenden Abscheidung von diäthylprotocetrarsaurem Kalium abdestilliert. Eine weitere Konzentration der Lösung durch Destillation empfiehlt sich nicht, da das abgeschiedene Salz heftig stößt. Es wird daher zweckmäßig die Lösung in ein flaches Gefäß ausgegossen und in demselben bei 50°—60° bis auf wenige Kubikzentimeter weiter konzentriert. Das abgeschiedene Salz wird sodann gesammelt, mit etwas Alkohol abgespült und nun entweder mit Hilfe von Kaliummonokarbonatlösung in Wasser gelöst und daraus die Säure durch Salzsäure gefällt oder direkt in heißem Eisessig gelöst, aus dem dann die organische Säure kristallisiert. In allen Fällen wurde die fragliche Säure durch wiederholte Kristallisation aus heißem Eisessig gereinigt. Dieselbe enthält kein Kristallwasser.

I. 0,2205 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4755 g CO_2 und 0,097 g H_2O.

0,226 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisels Verfahren 0,0975 g AgJ.

II. 0,2045 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,443 g CO_2 und 0,0795 g H_2O.

0,2115 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisels Verfahren 0,084 g AgJ.

	Berechnet für $C_{54}H_{40}O_{28}.(OC_2H_5)_2$:	Gefunden: I.	II.
C	59,06	58,81	59,09 %
H	4,32	4,92	4,34 „
OC_2H_5	7,64	8,27	7,62 „.

Zur Bestimmung des Molekulargewichts wurde die Säure in Aceton gelöst, von welchem 17,24 g angewandt wurden. 0,095 g Substanz ergaben eine Siedepunktserhöhung von 0,12°, ferner 0,197 g Substanz eine solche von 0,25°. Daraus folgt im ersteren Falle $M = 1224$, im zweiten $= 1213$, während die obige Formel 1178 verlangt.

Die Diäthylprotocetrarsäure bildet kleine weiße, konzentrisch gruppierte glanzlose Nadeln, welche sich bei etwa 220° zu bräunen beginnen, bei 250° aber ganz schwarz werden, ohne geschmolzen zu sein. Diese Säure löst sich ziemlich leicht in heißem Aceton, Alkohol oder Eisessig und scheidet sich daraus in weißen, meist kugligen Kristallaggregaten ab; sie löst sich auch etwas in Äther, nicht dagegen in Benzol, Ligroïn oder Chloroform. In Wasser ist sie kaum merklich löslich, jedoch nimmt dasselbe damit bitteren Geschmack an, den die Säure in hervorragendem Maße besitzt. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und färbt sich mit wenig Eisenchlorid purpurrot. Wird die Säure mit schwefelsäurehaltigem Alkohol erhitzt, so geht dieselbe unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser hauptsächlich in Diäthylcetrol über.

Mit Kalium bildet die Säure ein schwer lösliches Salz, das erhalten wird, wenn die Säure in alkoholischer Lösung mit $^1/_2$ n-Kalilauge neutralisiert wird. Dasselbe bildet kleine weiße Nadeln, welche sich sehr schwer in heißem Alkohol, etwas besser in heißem Wasser, lösen. Jedoch reagiert die wäßrige Lösung sauer und bedarf dann zur Neutralisation auf 1 Mol. Salz $2^1/_2$ At. K, also mehr als die wäßrige Lösung des triäthylprotocetrarsauren Kaliums. Diese Differenz scheint durch den Äthoxylgehalt beider Salze bedingt zu sein. Das diäthylprotocetrarsaure Kalium enthält kein Kristallwasser.

0,2895 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,0585 g SO_4K_2.
0,2715 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,0550 g SO_4K_2.
0,2495 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisels Verfahren 0,095 g Ag J.

	Ber. für $C_{54}H_{37}O_{25}.K_3.(OC_2H_5)_2$:	Gefunden:	
K	9,09	9,08	9,09 %
OC_2H_5	6,97	—	7,30 „.

Wird die mit Kalihydrat gesättigte wäßrige Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum vermischt, so resultiert ein weißer, amorpher, flockiger Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser, von welchem

0,2605 g, bei 120° getrocknet, 0,103 g SO_4Ba = 23,27 % Ba gaben.

Die Neutralität des Kaliumsalzes findet hier wie oben bei dem triäthylprotocetrarsaurem Kalium auch im Baryumgehalt des betreffenden Niederschlags den entsprechenden Ausdruck.

Diäthylcetrol.

Wird Diäthylprotocetrarsäure oder Fumarprotocetrarsäure in Mengen von je 1 g mit 15 ccm 97 prozent. Alkohol, der mit 0,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure vermischt ist, in geschlossenen Röhren auf 100° erhitzt, so färbt sich der Alkohol erst rötlich, dann violett und schließlich schön dunkelblau. Gleichzeitig scheidet sich, namentlich bei Anwendung von Fumarprotocetrarsäure, ein dunkelblauer, in Alkohol nahezu unlöslicher Körper, nämlich Polydiäthylcetrol, ab. Beim Öffnen der Röhren entweicht lebhaft Gas, bestehend in Kohlendioxyd, das durch sein Verhalten zu Barytwasser erkannt wurde. Die klar filtrierte Lösung wird in kaltes Wasser eingetragen, wobei sich der Farbkörper in amorphen Flocken abscheidet. Die gut mit kaltem Wasser ausgewaschene Substanz wurde von neuem in Alkohol gelöst, abermals mit Wasser ausgefällt und war nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser analysenrein.

0,213 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4995 g CO_2 und 0,0975 g H_2O.

0,207 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4855 g CO_2 und 0,0945 g H_2O.

0,2895 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach dem Verfahren von Zeisel 0,1325 g AgJ.

	Ber. für $C_{51}H_{38}O_{18}.(OC_2H_5)_2$:	Gefunden:	
C	64,17	63,95	63,96 %
H	4,70	5,13	5,10 „
OC_2H_5	8,75	—	8,72 „.

Dieser Körper entsteht nun aus der Diäthylprotocetrarsäure nach der Gleichung:

$$C_{54}H_{40}O_{25}.(OC_2H_5)_2 = C_{51}H_{38}O_{18}.(OC_2H_5)_2 + 3CO_2 + H_2O.$$

Bei Anwendung von Fumarprotocetrarsäure entsteht offenbar erst Diäthylprotocetrarsäure, welche dann in vorbezeichneter Weise weiter zerfällt.

Das Diäthylcetrol, welches ebenfalls bitter schmeckt, löst sich leicht in Alkohol, Aceton oder Eisessig, namentlich in der Wärme, kaum in Äther und Benzol, nicht in Ligroïn. Dagegen löst Chloroform diese Substanz erheblich. Die alkoholische Lösung des Diäthylcetrols ist tief dunkelbraunrot gefärbt, färbt sich aber auf Zusatz von wenig Schwefel- oder Salzsäure intensiv dunkelblau, durch wenig Eisenchlorid tintenartig schwarz. In Natronlauge löst sich das Diäthylcetrol mit grünlich gelber Farbe und erzeugt Salzsäure darin die Fällung von grünlichblauen Flocken von anscheinend unveränderter Substanz. Konzentrierte Schwefelsäure löst diese Substanz mit blutroter Farbe, die aber bald braunrot wird, und wird dann die Lösung in kaltes Wasser eingetragen, so scheiden sich grünliche amorphe Flocken ab. Das Diäthylcetrol besitzt keinen Schmelzpunkt; beim Erhitzen auf etwa 250° bäckt es lose zusammen und zersetzt sich allmählich.

Polydiäthylcetrol.

Als ein Polymeres des vorigen Körpers betrachte ich das dunkelblaue Pulver, das sich namentlich bei Anwendung von Fumarprotocetrarsäure und schwefelsäurehaltigem Alkohol bildet. Diese Substanz wird von der dunkelblauen Lösung abfiltriert, mit Alkohol und später mit Wasser nachgewaschen, dann, nachdem sie lufttrocken geworden ist, von neuem der Einwirkung von schwefelsäurehaltigem Alkohol ausgesetzt, um etwa noch eingeschlossenes Ausgangsmaterial zu verändern. Eine bemerkenswerte Veränderung dieser Substanz fand übrigens in keinem Falle statt. Die Menge der so erhaltenen Substanz betrug bei Anwendung von 2 g Fumarprotocetrar-

säure gegen 0,5 g. Ehe diese Substanz zur Analyse gebracht wurde, wurde sie noch mit Eisessig aufgekocht, worin sie sich nur spurenweise löste.

0,2165 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,508 g CO_2 und 0,097 g H_2O.

0,2595 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach dem Verfahren von Zeisel 0,0955 g AgJ.

Diese Substanz hat also die gleiche prozentische Zusammensetzung wie das Diäthylcetrol, und dürfte wohl durch Anlagerung von 2 Mol. Diäthylprotocetrarsäure an einander und folgender Abspaltung von Kohlensäure und Wasser entstanden sein.

	Ber. für $2C_{51}H_{38}O_{18}.(OC_2H_5)_2$:	Gefunden:
C	64,17	63,99 %
H	4,70	4,99 „
OC_2H_5	8,75	7,06 „.

Das Polydiäthylcetrol ist in Äther, Benzol und Ligroïn unlöslich, im heißem Eisessig, Alkohol, Aceton oder Chloroform kaum löslich. Dagegen löst es sich leicht und mit gelblich grüner Farbe in Natronlauge, und erzeugt Salzsäure in dieser Lösung die Fällung von grünlich blauen amorphen Flocken von anscheinend unveränderter Substanz. Das Polydiäthylcetrol bildet ein grünlich blaues Pulver, das bei sehr hoher Temperatur verbrennt, ohne vorher zu schmelzen.

Bei der Behandlung dieser Alkylcetrole mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. bleibt im Reaktionsgefäß eine braune amorphe Substanz suspendiert, welche nach dem Abfiltrieren der Jodwasserstoffsäure und der Behandlung mit Natriumbisulfit lufttrocken eine schwarze Masse darstellt, die sich in heißem Alkohol, Aceton oder Eisessig mit dunkelbrauner Farbe auflöst. Wasser erzeugt in diesen Lösungen die Abscheidung von dunkelbraunen Flocken. Obgleich in diesen Fällen immer die gleiche Substanz erhalten wird, so kann dieselbe doch nicht wohl die Grundsubstanz dieser Alkylverbindungen, das Cetrol, sein, sondern ein Veränderungsprodukt desselben, weil bei der fraglichen Reaktion neben dem Alkyljodid auch freies Jod auftritt. Da indes die Eigenschaften dieser Substanz zur Untersuchung derselben nicht einladend waren, habe ich von deren weiterer Untersuchung abgesehen.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich nun, daß die *Cetraria islandica* keine Spur von Cetrarsäure enthält, daß sich diese Säure aber bei der Extraktion dieser Flechte mit Alkohol erst bildet, und daß diese „Cetrarsäure", je nach den Umständen, unter welchen der Alkohol wirkte, verschieden sein kann. So könnte z. B. die von Zopf[1]) aus der *Cladonia rangiferina var. vulgaris* erhaltene Cetrarsäure, welche er zunächst durch Umkristallisieren aus Alkohol eines darin schwer löslichen Körpers gewonnen haben will, recht wohl die ihr ähnliche Diäthylprotocetrarsäure sein, müßte man nicht aus dessen weiteren Angaben schließen, daß er vorzog, seine Cetrarsäure nach einem Verfahren darzustellen, das im wesentlichen mit dem bezüglichen Verfahren von Schnedermann und Knop übereinstimmt und daß er somit wahrscheinlich Triäthylprotocetrarsäure vor sich hatte.

Aus fraglicher Flechte wurde früher von mir tatsächlich Protocetrarsäure erhalten, wie aus ihrer prozentischen Zusammensetzung hervorgeht.[2]) Nicht ausgeschlossen ist aber, daß anfänglich Fumarprotocetrarsäure vorlag. In Wirklichkeit wurde aus einer mit jener Flechte verwandten Flechte, der *Cladonia rangiferina var. silvatica* eine als Protocetrarsäure angesprochene Säure erhalten[3]), die bei der nachträglichen Prüfung Fumarprotocetrarsäure war und daher beim Erhitzen ein Sublimat von Fumarsäure gab.

Während aus obigem hervorgeht, daß der Protocetrarsäure nicht die Formel $C_{18}H_{14}O_9$, sondern $C_{54}H_{42}O_{27}$ zukommt, ist es natürlich nicht ausgeschlossen, daß das Molekül der Protocetrarsäure unter dem Einfluß von Reagentien in 3 Mol. $C_{18}H_{14}O_9$ zerfallen kann. Das würde erklären, daß Simon in seiner schönen Untersuchung über Cetrarsäure für den Methylester dieser Säure $M = 404$ fand. Von der Darstellung und näheren Prüfung dieses Esters mußte ich leider absehen, da eine Cetrarsäure, deren Zusammensetzung in jeder Weise mit der Formel $C_{20}H_{18}O_9$ übereinstimmte, noch nicht zu erhalten war.

Weiter geht aus den oben niedergelegten Beobachtungen

---

[1]) Ann. Chem. **300**, 323.

[2]) Dies. Journ. [2] **58**, 468. [3]) Daselbst, 470.

hervor, daß die Triäthylprotocetrarsäure (Cetrarin von Merck) sowohl wie die Diäthylprotocetrarsäure in ihren Verbindungen mit Kalium, welche 3 At. dieses Metalls enthalten, in wäßriger Lösung noch mit $2^1/_2$ bezw. rund $1^1/_2$ At. K verbinden können. Diese Verhältnisse deuten an, daß sich in den bezüglichen Lösungen das Molekül der Protocetrarsäure verdoppelt hat. Ein gleiches Verhältnis scheint nun auch zwischen dem Diäthylcetrol und Polydiäthylcetrol, zwischen dem Trimethylcetrol und dem S. 470 kurz angedeuteten Polytrimethylcetrol zu bestehen, sodaß die in Alkohol schwer löslichen bezw. unlöslichen Farbkörper durch Aneinanderlagerung von zwei Molekülen der betreffenden Alkylprotocetrarsäure entstanden sein dürften.[1])

Parmelia saxatilis (L.).

In den beiden Varietäten: *sulcata* und *panniformis* dieser Spezies[2]) wurde eine Säure gefunden, welche in ihrer prozentischen Zusammensetzung und ihren Eigenschaften, soweit solche verglichen werden konnten, mit der Fumarprotocetrarsäure (am zit. Orte Protocetrarsäure genannt) übereinstimmte. Nachdem ich mich mit der Fumarprotocetrarsäure, wie aus obigem hervorgeht, näher befaßte, habe ich natürlich auch jene Säure nachträglich mit der genannten Säure verglichen und dabei gefunden, daß sie weder beim Erhitzen für sich Fumarsäure sublimieren läßt, noch beim Erhitzen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol Alkylcetrol liefert. Im letzteren Falle färbt sich die Lösung schwach gelblich. Die fragliche Säure ist also verschieden von Fumarprotocetrarsäure; dieselbe gibt auch nicht zur Bildung von Protocetrarsäure bezw. Alkylcetrol Veranlassung und ist augenscheinlich neu. Ich bezeichne diese Säure mit dem Namen Parmatsäure (zusammengezogen aus „*Parmelia*“ und „*saxatilis*“) und werde, wenn irgend möglich, später auf dieselbe zurückkommen.

---

[1]) Die dies. Journ. [2] 58, 502, aus *Pertusaria communis* erhaltene und als Cetrarsäure angesprochene Säure gedenke ich gelegentlich von neuem zu untersuchen.

[2]) Dies. Journ. [2] 62, 457.

Parmelia Borreri, Turn.

Diese Flechte wurde schon von Zopf[1]) untersucht und darin 5,7 % Lecanorsäure gefunden. Zopf gibt ausdrücklich an, daß diese Flechte kein Atranorin enthalte. Die größere Menge (334 g) der von mir untersuchten Flechte wurde auf *Castanea vesca* bei Baden-Baden gesammelt, kleinere Mengen auch auf Eichen in der Lichtentaler Allee (bei Baden-Baden) und auf Weißbuchen bei Schloß Solitude bei Stuttgart. Sämtliche Proben enthielten Lecanorsäure. Die genauere Untersuchung dieser Flechte konnte jedoch nur mit der von *Castanea vesca* durchgeführt werden, und da ergab sich, daß die ätherische Lösung, welche bei der Extraktion dieser Flechte erhalten wurde, nach der sorgfältigen Behandlung mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbikarbonat noch kleine Mengen Atranorin enthielt. Da die Flechte von bezeichnetem Standort absolut rein war, so ergibt sich hieraus, daß die *Parmelia Borreri* ebenfalls fähig ist, Atranorin zu produzieren, wenn auch in relativ sehr kleiner Menge. Die Bestimmung beider Stoffe ergab in 30 g lufttrockner Flechte 0,039 = 0,13 % Atranorin und 1,47 g = 4,37 % Lecanorsäure.

Parmelia tinctorum, Despreaux, Nyl.

Auf Rinden von *Cinchona*, namentlich von *Cinch. officinalis*, Hooker, welche aus auf der Ostküste von Madras gelegenen Plantage Sothupara der Gesellschaft „Elephant" stammen, befinden sich häufig Blattflechten, welche im Ganzen dem Charakter der *Parm. perlata* entsprechen. Nur ganz wenige Exemplare befinden sich unter diesen Flechten, deren Thallus sich durch ein matteres Grün von dem der Hauptmasse unterscheiden. Ritzt man indes diese Flechten mit einem mit Chlorkalklösung gefüllten und zu einer Spitze ausgezogenen, aber nicht verschlossenen Glasrohre an, so färben sich diese Flechten an der angeritzten Stelle blutrot, die anderen dagegen nicht im geringsten. Es gelang mir so, von der Gesamtmenge gegen 5 % abzusondern, welche sich mit Chlorkalklösung stark röteten.

---

[1]) Ann. Chem. 313, 331.

Diese sich rotfärbende Flechte war nun nichts anderes als *Parm. tinctorum*, freilich der *P. perlata* so überaus ähnlich, daß sie nur durch die eben angegebene Reaktion davon unterschieden werden konnte.

In dieser Flechte wurden 22—24 % Lecanorsäure und eine ansehnliche Menge Atranorin gefunden, deren Trennung in ätherischer Lösung durch wäßrige Kalium- oder Natriumbikarbonatlösung leicht bewerkstelligt werden konnte.

Ich bemerke noch, daß die gleiche Flechte auch auf Chinarinden angetroffen wurde, welche von der portugiesischen Insel San Thomé stammten.

Parmelia perlata (L.).

Die im vorigen Abschnitt erwähnte Flechte, deren Markschicht sich mit Chlorkalklösung nicht rot färbte, wurde am Rückfluß mit Äther extrahiert und war nach 10 Stunden vollständig erschöpft. Die Ätherlösung wurde sodann mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbikarbonat gewaschen, welche sich dabei rotbraun färbte. Die hiervon getrennte Ätherlösung hinterließ, nachdem sie nochmals mit vorbezeichneter Bikarbonatlösung gewaschen worden war, bei der Destillation eine reichliche Kristallisation von Atranorin, dessen Schmelzpunkt wie früher auch in diesem Falle zu 187° gefunden wurde.

Da die Kaliumbikarbonatlösung sich sehr rasch dunkler färbte, so wurde sie alsbald nach Aufnahme der organischen Säuren mit Salzsäure übersättigt und die reichliche Abscheidung in Äther aufgenommen. Bei der Destillation des Äthers hinterblieb ein halbkristallinischer Rückstand, welcher durch Erwärmen mit wenig Alkohol und dann wieder Erkaltenlassen der Lösung in einen in Alkohol leicht löslichen und einen darin weniger löslichen Anteil zerlegt wurde. Der von der Lösung getrennte weniger lösliche Anteil wurde sodann in heißem Alkohol gelöst und hierzu bis zu beginnender Kristallisation heißes Wasser gebracht. Nach 24 Stunden wurde die noch bräunlich gefärbte Lösung von dem Abgeschiedenen, das fast weiß war, getrennt und letztere Substanz durch wiederholte Kristallisation aus verdünntem heißem Alkohol gereinigt. Auch in der Weise läßt sich diese Substanz, eine Säure, reinigen, daß sie an Kalium gebunden und das gut

kristallisierende Kaliumsalz aus heißem Wasser umkristallisiert wird. Die betreffende Säure wird dann mittels Salzsäure und Äther abgeschieden und nach dem Abdestillieren des Äthers aus verdünntem heißen Alkohol umkristallisiert.

Diese Säure, für welche ich den Namen Perlatsäure in Vorschlag bringe, bildet kleine weiße Nadeln, welche Kristallwasser enthalten, das sie weder bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, noch im Exsikkator, noch bei 60° abgeben. Erst beim längeren Erhitzen auf 80° verlieren diese Kristalle etwas Wasser und backen zusammen. Wird die Temperatur dann auf 90°—95° gesteigert, so schmelzen schließlich die Kristalle und in dieser Form gibt nun die Säure äußerst träge Wasser ab, jedoch nicht ihren sämtlichen Wassergehalt. Erst wenn die Temperatur auf 110° gesteigert wird, entweicht das Wasser vollständig, wenn auch etwas langsam; es bildet nun die Säure einen farblosen Firniß, der beim Erkalten fest wird. Wenn die kristallisierte Säure im Kapillarrohr erhitzt wird, zeigt sie keinen konstanten Schmelzpunkt. Beim langsamen Erhitzen wird der Schmelzpunkt der Perlatsäure bei 100°—105° beobachtet, bei raschem Erhitzen bei 125°—130°, wobei die Schmelze durch Bläschen durchsetzt wird.

Die Perlatsäure löst sich ziemlich leicht in Äther, in heißem Eisessig, weniger in kaltem Eisessig, in Aceton und Alkohol, und färbt in letzterer Lösung blaues Lackmuspapier rot. Die alkoholische Lösung wird von wenig Chlorkalklösung schön rot gefärbt, jedoch nicht intensiv blutrot, wie z. B. Lecanorsäurelösung; mit wenig Eisenchlorid entsteht dnnkelblaue Färbung. Bei der Titration der kristallisierten Säure in alkoholischer Lösung mit $^1/_2$ n-Kalilauge wurde bei Anwendung von 4,69 g Substanz $M = 568$, bei Anwendung von 2,45 g $M = 559$ gefunden, im Mittel also $M = 563{,}5$.

Bei der Analyse der kristallisierten Säure wurden ferner erhalten von:

0,248 g Subst. beim allmählichen Erhitzen bis auf 110° 0,0155 g H_2O.
0,2035 g Substanz 0,4465 g CO_2 und 0,1135 g H_2O.
0,229 g Substanz nach Zeisels Verfahren 0,0875 g AgJ.

Hieraus folgt für die kristallwasserhaltige Säure die Formel $C_{28}H_{30}O_{10} + 2H_2O = C_{27}H_{27}O_9.OCH_3 + 2H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
$2H_2O$	6,41	6,25 %
C	59,75	59,83 „
H	6,09	6,24 „
OCH_3	5,51	4,85 „
M	562,3	563,5.

Die bei 115° geschmolzene wasserfreie Perlatsäure ergab von:
0,2537 g Substanz 0,5955 g CO_2 und 0,1335 g H_2O.
0,2495 g Substanz 0,5855 g CO_2 und 0,1320 g H_2O.
0,1850 g Substanz nach dem Verfahren von Zeisel 0,082 g AgJ.

	Berechnet für $C_{27}H_{27}O_9.OCH_3$:	Gefunden:	
C	63,84	64,02	64,00 %
H	5,74	5,85	5,92 „
OCH_3	5,89	—	5,85 „.

Die Perlatsäure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur farblos in konzentrierter Schwefelsäure, beim Erwärmen wird aber diese Lösung grünlichbraun.

Sie löst sich auch leicht in Alkalien, ist einbasisch und gibt mit Basen Salze, welche zum Teil recht gut kristallisieren.

Das Kaliumsalz wird am besten durch Zusatz von äquivalenten Mengen Kalilauge zur alkoholischen Lösung der Säure erhalten, und kristallisiert beim Verdunsten dieser Lösung in hübschen weißen Prismen, welche sich träge in kaltem Wasser lösen. Aus verdünntem heißem Alkohol läßt sich dieses Salz gut umkristallisieren, weniger gut aus heißem Wasser, weil im letzteren Falle eine partielle Zersetzung des Salzes unter Abscheidung von etwas Säure statthat. Dieser Zersetzung läßt sich indes durch Zufügen von ganz wenig Kalilauge leicht vorbeugen. Das Kaliumsalz löst sich leicht in Alkohol, nicht in Äther.

0,2555 g lufttrockene Substanz gaben bei 120° 0,0165 g H_2O und beim Verbrennen 0,0365 g SO_4H_2.

	Ber. für $C_{28}H_{29}O_{10}K + 2H_2O$:	Gefunden:
K	6,51	6,41 %
$2H_2O$	6,00	6,45 „.

Das Baryumsalz wird durch Vermischen der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum als ein weißer flockiger Niederschlag erhalten, der sich indes bald zu einer dichten Masse zusammenzieht. Das Baryumsalz löst sich etwas in reinem Wasser.

Das Kupfersalz, durch Vermischen der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Kupfersulfatlösung erhalten, bildet einen grünlich gelben, flockigen, amorphen Niederschlag, der ganz unlöslich in Wasser ist.

0,3275 g bei 120° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen 0,0235 g CuO.

	Berechnet für $(C_{28}H_{29}O_{10})_2Cu$:	Gefunden:
Cu	5,70	5,73 %.

Das Silbersalz in analoger Weise wie das vorstehende Salz erhalten, fällt fast gelatinös aus, wird aber bald weiß und dicht. Es ist unlöslich in kaltem Wasser und schmilzt wenige Grade über 100° unter Zersetzung.

0,363 g bei 100° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen 0,062 g Ag.

	Berechnet für $C_{28}H_{29}O_{10}Ag$:	Gefunden:
Ag	17,04	17,07 %.

Das Bleisalz wird durch Vermischen der schwach erwärmten[1]) wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes mit essigsaurem Blei als ein weißer flockiger, amorpher Niederschlag erhalten, der unlöslich in Wasser ist. Das Salz wurde wiederholt dargestellt und mit gleichem Bleigehalt erhalten, wie sich aus Folgendem ergibt.

0,378 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,1045 g SO_4Pb.
0,363 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,1005 g SO_4Pb.

Diese Resultate entsprechen nun nicht einem neutralen Salze, sondern einem basischen Salze etwa von der Formel $5[(C_{28}H_{29}O_{10})_2Pb] + PbO$.

	Berechnet für $(C_{28}H_{29}O_{10})_2Pb$:	Berechnet für $5[(C_{28}H_{29}O_{10})_2Pb] + PbO$:	Gefunden:	
Pb	16,4	19,07	18,88	18,90 %.

Der Äthylester. Wird das Kaliumsalz mit Alkohol überschichtet und dazu ein Überschuß von Jodäthyl gebracht, so bildet sich, wenn die Masse längere Zeit einer Temperatur von 50°—55° ausgesetzt wird, eine gewisse Menge Äthylester der Perlatsäure. Nach achttägiger Einwirkung wurde die Lösung bei niedriger Temperatur verdunstet, der Rückstand mit

[1]) Beim schwachen Erwärmen der wäßrigen Lösung des Kaliumperlates ließ sich keine Zersetzung desselben bemerken.

Äther extrahiert und dieser mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbikarbonat behandelt, wodurch die kleine Menge freier Perlatsäure, welche bei dieser Reaktion sich gebildet hatte, entfernt werden konnte. Beim Verdunsten der gereinigten Ätherlösung blieb nun der Ester als ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl zurück, das sich bei niederer Temperatur, allerdings erst im Laufe mehrerer Monate, in hübsche weiße nadelförmige Kristalle umsetzte. Der Ester löst sich leicht in Äther, Chloroform, Aceton, Alkohol und Benzol, sehr wenig in Benzin, und gibt in alkoholischer Lösung mit wenig Chlorkalklösung intensiv rote, mit wenig Eisenchlorid dunkelblaue Färbung. Der Ester löst sich nicht in doppeltkohlensaurem Kalium, etwas dagegen in einfachkohlensaurem Kalium oder Natrium, namentlich beim Erwärmen, leicht in Alkali, schmilzt bei 56°—58° zur farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit und zersetzt sich in bedeutend höherer Temperatur.

0,2525 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,596 g CO_2 und 0,1405 g H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{29}O_8.CO_2.C_2H_5$:	Gefunden:
C	64,95	64,33 %
H	6,18	6,22 „.

Wird die Perlatsäure nach vorheriger Entwässerung vier Stunden lang mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid auf 85° erhitzt, so bildet sich das Anhydrid dieser Säure, während gleichzeitig eine Substitution von Wasserstoff durch Acetyl stattfindet. 0,565 g $C_{28}H_{30}O_{10} + 2H_2O$ ergaben in solcher Weise 0,601 g = 106,3 % bei 100° ausgetrockneten Rückstand. Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn die Acetylierung bei Gegenwart von Natriumacetat erfolgt. Der Verdampfungsrückstand wurde in beiden Fällen mit Äther behandelt, dieser mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbikarbonat gewaschen, wodurch eine minimale Menge von Säure entfernt wurde, und dann verdunstet, wobei das Anhydrid als ein farbloser Rückstand zurückblieb, der sich nach dem völligen Austrocknen im Exsikkator zu einem weißlichen, bei 55° schmelzenden Pulver zerreiben ließ. Es gelang nicht, diese Verbindung kristallisiert zu erhalten. Diese Verbindung löst sich leicht in Äther, Chloroform, Benzol, Alkohol und Aceton; ihre alkoholische Lösung reagiert kaum merklich sauer und färbt sich mit Chlorkalklösung nur schwach gelblich, mit wenig

Eisenchlorid dagegen schwach grünlich. In Sodalösung und in verdünnten Alkalien löst sich das Anhydrid nicht bei gewöhnlicher Temperatur, allein beim Erwärmen löst es sich allmählich, namentlich rasch bei Anwendung stärkerer Alkalien.

0,2527 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,6005 g CO_2 und 0,126 g H_2O.

Aus diesen Bestimmungen folgt für dieses Anhydrid die Formel $C_{28}H_{30}O_{11}$:

	Berechnet:	Gefunden:
C	65,05	64,80 %
H	5,46	5,57 „ .

Die Bildung dieses Anhydrids, das als Diacetylperlatsäureanhydrid oder abgekürzt als Diacetylperlatid anzusprechen ist, erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{28}H_{30}O_{10} + C_4H_6O_3 = C_{28}H_{26}(C_2H_3O)_2O_9 + 2H_2O.$$

Darnach hätten $C_{28}H_{30}O_{10} + 2H_2O$ 105,1 % Anhydrid geben sollen, während 106,3 % erhalten wurden.

Wird die Perlatsäure mit der vierfachen Menge Barythydrat in Wasser gelöst, gekocht, so bildet sich kohlensaurer Baryt, der sich abscheidet, während eine neue Substanz in Lösung bleibt. Indes enthält der kohlensaure Baryt, wenn auf solche Weise die Zersetzung der Perlatsäure bewirkt wird, noch ansehnliche Mengen von perlatsaurem Baryt beigemischt, sodaß die Bestimmung der hierbei gebildeten Kohlensäure nicht mit der gewünschten Sicherheit auszuführen war. Dagegen führte folgender Versuch leicht zum Ziele. 1,783 g kristallisiertes perlatsaures Kalium wurden in 200 g heißen Wassers gelöst, dazu die äquivalente Menge Chlorbaryum, in Wasser gelöst, gebracht und endlich noch die zweifache Menge Barythydrat, ebenfalls in Wasser gelöst, hinzugegeben. Diese Mischung wurde nun unter Luftabschluß eine halbe Stunde lang gekocht. Dabei färbte sich die Mischung anfänglich, offenbar infolge eines kleinen Rückhaltes von Luft, grünlichblau, und färbte sich der kohlensaure Baryt schließlich bräunlich; gleichwohl entsprach die Menge desselben genau der Berechnung, indem nach Überführung desselben in Sulfat von obiger Menge 0,706 g SO_4Ba = 39,6 % erhalten wurden.

Wird sodann die basische Lösung mit Salzsäure übersättigt, so nimmt nun Äther daraus das aus der Perlatsäure entstandene Zersetzungsprodukt auf. Zweckmäßig wird die

Ätherlösung zunächst mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbikarbonat behandelt, wodurch Spuren einer organischen Säure entfernt werden und dann verdunstet, wobei das fragliche Zersetzungsprodukt als ein amorpher Firnis zurückbleibt, der sich nach seinem Austrocknen im Exsikkator zu einem weißlichen Pulver zerreiben läßt. Die bei 100° getrocknete Substanz gab von:

0,210 g 0,5165 g CO_2 und 0,1295 g H_2O.
0,204 g 0,4935 g CO_2 und 0,117 g H_2O.

	Berechnet für $C_{27}H_{30}O_8$:	Gefunden:	
C	67,18	67,02	66,37 %
H	6,27	6,90	6,41 „.

Diese Substanz, welche ich Perlatol nenne, entsteht nach der Gleichung:

$$C_{28}H_{30}O_{10} = CO_2 + C_{27}H_{30}O_8.$$

Das Perlatol reagiert neutral und enthält noch die Methoxylgruppe der Perlatsäure, löst sich aber gleichwohl in verdünnter Kalilauge, damit eine anfänglich wenig gefärbte Lösung bildend. Indes färbt sich diese Lösung bald dunkler und hinterläßt, wenn die Kalilösung mit einem Überschuß von Perlatol behandelt war, beim Verdunsten im Exsikkator einen schwarzbraun gefärbten öligen Rückstand, welcher sich auf Zusatz von Wasser in der Hauptsache in Perlatol, das nun gefärbt erscheint, und Kalilauge zersetzt. Nur wenig Perlatol bleibt dann gelöst. Die alkoholische Lösung von Perlatol färbt sich auf Zusatz von wenig Eisenchlorid oder Chlorkalklösung gelblich und reagiert kaum auf blaues Lackmuspapier. Andererseits reagiert Phenolphtaleïn, zur alkoholischen Perlatollösung gebracht, nicht auf Alkalien. In Chloroform, Äther, Aceton oder Alkohol löst sich das Perlatol leicht, nicht in Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 80°, jedoch sintert es bei etwa 60° schon bedeutend.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß die Perlatsäure eine Carbohydroxylgruppe enthält, welche bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid mit einer Hydroxylgruppe reagiert, daß diese Säure ferner noch zwei Hydroxylgruppen enthält, deren Wasserstoff durch Acetyl vertreten werden kann, sowie eine Phenylhydroxylgruppe, welche unter den angegebenen Verhältnissen angegriffen wird, und eine Methoxylgruppe. Als

Kern wird man bei der Perlatsäure wohl ein Dioxybenzol anzunehmen haben. In welcher Weise bei der Einwirkung von Barytwasser auf die Perlatsäure die Aufnahme von einem Molekül Wasser erfolgt, läßt sich noch nicht erkennen. Immerhin wird man die Formel der Perlatsäure zunächst wie folgt aufzulösen haben:

$$C_{28}H_{30}O_{10} = CO_2H.C_{20}H_{20}O_4\begin{cases}OCH_3\\ C_6H_2(OH)_2\\ OH\end{cases}$$

oder

$$CO_2H.C_{20}H_{20}O_4\begin{cases}OH\\ C_6H_2(OH.OCH_3).\\ OH\end{cases}$$

Die Perlatsäure wird in fraglicher Flechte noch von einer zweiten Säure begleitet, welche sich sehr leicht in Äther, Alkohol oder Aceton löst und daher bei der Gewinnung der Perlatsäure in den betreffenden Mutterlaugen gelöst bleibt. Diese Säure kristallisiert ebenfalls in kleinen weißen Nadeln, welche etwas über 100° schmelzen und in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid blauviolette Färbung geben. Das Kaliumsalz dieser Säure ist indes amorph und bleibt beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung als schwarzbraune amorphe Masse zurück. Die alkoholische Lösung dieser Säure färbt sich mit wenig Chlorkalklösung ebenfalls rot; diese Säure ist daher, wie auch die Perlatsäure von der Imbricarsäure von Zopf[1]), welche derselbe in der auf Buchen gewachsenen *P. perlata* auffand, verschieden, da letztere mit Chlorkalklösung keine Rotfärbung zeigt. Auch paßt die von Zopf gegebene Abbildung der Kristalle der Imbricarsäure in keiner Weise weder zu den Formen der Kristalle der Perlatsäure, noch zu den der sie in der oben bezeichneten Flechte begleitenden leicht löslichen Säure.

Parmelia caperata, L.

Diese Flechte wurde teils auf einer Mauer (Buntsandstein) und auf *Castanea vesca* beim Neuen Schloß in Baden-Baden, teils auf Weißbuchen in der Nähe der Solitude (bei Stuttgart)

[1]) Ann. Chem. 321, 58.

gesammelt, und enthielt in beiden Fällen neben d-Usninsäure Caprar- und Caperatsäure, und zwar letztere Säure vorwiegend. Caperin und andere kristallisierende Stoffe, wie in der früher[1]) auf Eichen gesammelten Flechte gefunden, wurden hier nicht beobachtet.

Sticta Pulmonaria (L.) Schaerer.

Über diese Flechte wurde von mir schon früher[2]) berichtet und angegeben, daß diese Flechte die gleiche in Äther schwer lösliche Substanz enthalte wie die *Cetraria islandica*, welche also bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilösung Fumarsäure liefere. Diese Substanz, Fumarprotocetrarsäure, müßte dann auch beim Erhitzen für sich Fumarsäure sublimieren lassen. Indes spricht schon gegen die Identität die früher ermittelte Zusammensetzung dieser Säure, als auch der Umstand, daß eine Probe von dieser Säure, welche von jener Untersuchung noch vorlag, beim Erhitzen auch nicht die geringste Spur von Fumarsäure gab. Es beruht daher auch meine frühere gegenteilige Angabe (a. a. O. S. 442) auf einem Versehen, anscheinend bedingt durch irrtümlichen Eintrag in dem betreffenden Protokoll. Dieser Umstand veranlaßte mich, die Untersuchung der fraglichen Flechte zu wiederholen.

Bekanntlich gaben Knop und Schnedermann[3]) an, daß sie in der Lungenflechte eine besondere Säure gefunden hätten, die große Ähnlichkeit mit ihrer Cetrarsäure habe. Sie nannten diese Säure Stictinsäure und gaben von ihr an, daß sie beim Kochen der weingeistigen Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure keine blaue Färbung gebe, daß ihr Kaliumsalz viel schwerer löslich als das cetrarsaure Kalium sei, und daß deren Zusammensetzung nach einer vorläufigen Analyse derjenigen der Cetrarsäure sehr nahe komme. Die Gewinnung der Sictinsäure erfolgte, wie Knop und Schnedermann angeben, auf dieselbe Weise wie die der Cetrarsäure. Es ist dies alles, was diese Chemiker über fragliche Säure berichten.

Meine erneute Untersuchung dieser Flechte ergab nun, daß tatsächlich diese Säure von Cetrarsäure verschieden ist.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 423.
[2]) Das. 57, 441. [3]) Das. 39, 367.

Jedoch werde ich dieselbe nicht Stictinsäure nennen, wie die genannten Chemiker vorschlagen, sondern mit bezug darauf, daß man gegenwärtig neben der Gattung „Sticta“ noch eine Gattung „Stictina“ hat, Stictasäure.

Zur Darstellung der Stictasäure wird die Lungenflechte am Rückflußkühler mit Äther extrahiert, dieser mit Kaliumbikarbonatlösung gewaschen und aus letzterer Lösung die Säure mittels Salzsäure und Äther abgeschieden. Auch läßt sich die Stictasäure direkt durch Destillation der anfänglichen Ätherlösung erhalten; jedoch ist sie in diesem Falle mit grünem Harz gemischt, von welchem sie durch Erwärmen mit etwas Eisessig, Chloroform oder Benzol befreit werden kann, wobei die Stictasäure ungelöst zurückbleibt.

In beiden Fällen wird die Stictasäure durch Auflösen in heißem Eisessig und Vermischen der Lösung mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung fast rein erhalten, ganz rein aber nur durch schließliche Überführung in ihr Kaliumsalz und Abscheidung daraus durch Salzsäure. Zu diesem Zwecke wird die Säure mit Alkohol erwärmt und dazu $^1/_{10}$ n-Kalilauge bis zur Neutralisation gebracht. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich sodann gelblichweiße Nadeln des Kaliumsalzes ab, während die Verunreinigungen der Säure in Lösung bleiben. Aus dem Kaliumsalze wird hierauf die Stictasäure durch Salzsäure abgeschieden und dieselbe aus heißem Eisessig unter späteren Zusatz von heißem Wasser umkristallisiert. Aus 1 kg Flechte wurden nach diesem Verfahren 1,6 g = 0,16 % Stictasäure gewonnen.

Die Stictasäure bildet kleine, sehr schwach gelblich gefärbte Nadeln, welche einen wechselnden Gehalt (2—6 %) von Kristallwasser enthalten, das bei 100° unter Mattwerden der Kristalle entweicht. Wird die Säure langsam höher erhitzt, so fängt sie an, sich gegen 240° zu färben und schmilzt schließlich bei 264° unter Schäumen. Die Stictasäure schmeckt sehr schwach bitter; sie löst sich ziemlich leicht in heißem Eisessig, wenig in heißem Alkohol, sehr schwer in Äther, nicht in Chloroform, Benzol oder Ligroin. Ihre sauer reagierende alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid purpurrot gefärbt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. entwickelt die Stictasäure Jodalkyl; in dem

betreffenden Rückstand ist indessen Orcin oder ein sonstiges kristallisierbares Phenol nicht nachzuweisen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit dunkel orangegelber Farbe, und wird nun diese Lösung mit 5—10 fachen Volumen Wasser vermischt, so scheiden sich neben einigen gelblichen Nadeln, welche wohl in unveränderter Säure bestehen, tief orangerot gefärbte amorphe Flocken ab.

Zur Analyse wurde die bei 100° getrocknete Säure verwendet. Davon gaben:

0,209 g 0,4475 g CO_2 und 0,0715 g H_2O.
0,2095 g 0,4495 g CO_2 und 0,0690 g H_2O.
0,215 g 0,4625 g CO_2 und 0,0710 g H_2O.
0,2225 g nach dem Verfahren von Zeisel 0,120 g AgJ.

Bei der Titration mit $^1/_{10}$ n-Kalilauge wurde das Äquivalent der Säure zu 351,5 ermittelt. Aus diesen Resultaten ergibt sich nun für die Stictasäure die Formel $C_{18}H_{14}O_9 = C_{17}H_{11}O_8.OCH_3$.

	Berechnet:	Gefunden:		
C	58,27	58,39	58,51	58,66 %
H	3,76	3,77	3,64	3,69 „
OCH_3	8,29	—	—	7,12 „.

Die Stictasäure ist einbasisch; eine Vervielfachung der vorbezeichneten Formel ist ausgeschlossen.

Das Kaliumsalz der Stictasäure wird in der oben angegebenen Weise in kleinen blaßgelben Nadeln erhalten, während wenn die Säure bei Gegenwart von Wasser in der Wärme mit Kalilauge neutralisiert wird, das Kaliumsalz beim Erkalten nur als eine gelatinöse Masse resultiert. Das kristallisierte Salz enthält kein Kristallwasser.

0,283 g bei 120° getrocknetes Salz gaben beim Verbrennen 0,058 g SO_4K_2.

	Berechnet für $C_{18}H_{13}O_9K$:	Gefunden:
K	9,47	9,20 %.

Das Baryumsalz ist ein flockiger, fast gelatinöser, gelblicher Niederschlag, welcher beim Vermischen der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum entsteht. Es ist unlöslich in Wasser.

0,3107 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,0837 g SO_4Ba.

Berechnet für $(C_{18}H_{13}O_9)_2Ba$:		Gefunden:
Ba	15,55	15,85 %.

Die Stictasäure hat somit die gleiche prozentische Zusammensetzung wie die Protocetrarsäure und steht zu jener Säure vielleicht in naher Beziehung. Indes färbt sich die alkoholische, mit etwas Schwefelsäure versetzte Lösung der Stictasäure beim Erhitzen nicht dunkelblau, sondern braun.

Aspicilia gibbosa (Kbr.)

wurde auf Porphyrfelsen bei der Fischkultur bei Baden-Baden gesammelt und bestand zum Teil in der Form *poroidea*, Flw. Eine Trennung war indes nicht möglich, allein auch nicht angezeigt, weil die bezeichnete Form die gleichen Bestandteile enthielt wie die Hauptform. Die Sporenschläuche enthielten meist 4 Sporen; diese waren eirund, 14—16 μ breit, 20—24 μ lang. Die Farbe des Thallus war weißgrau, die Kruste dick, rissig gefeldert, die Paraphysen oben olivenfarbig, Spermatien nadelförmig gerade. Diese Flechte stimmt indes nicht ganz mit den gleichnamigen Exemplaren im Herbarium von v. Ahles.

Die Ätherlösung, welche bei der Extraktion dieser Flechte erhalten wurde, hatte beim Erkalten nichts abgeschieden; sie wurde mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbikarbonat behandelt, wobei aus derselben zwei Säuren abgeschieden wurden, die nach dem Ansäuern der basischen Lösung und Ausäthern beim Verdunsten des Äthers kristallinisch zurückblieben. Verdünnter Alkohol nahm aus diesem Rückstand eine Säure auf, welche nur in sehr geringer Menge vorhanden war und deren alkoholische Lösung mit wenig Eisenchlorid eine schön blaue Färbung gab. Über das Wesen dieser Säure konnte wegen Mangel an Material leider nichts weiter ermittelt werden. Ungelöst blieb bei dieser Alkoholbehandlung die andere Säure, welche ich Aspicilsäure nenne. Dieser Rückstand wurde in heißem verdünnten Alkohol gelöst, aus welchem sich nun die Aspicilsäure in schönen, farblosen, flachen, bei 119° schmelzenden Nadeln abschied, leicht löslich in Äther, Benzol, weniger löslich in Benzin. Ihre alkoholische Lösung gibt weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalklösung irgend

welche Färbung. Die Aspicilsäure löst sich farblos in Natron- oder Kalilauge, in Soda, Kalium- oder Natriumbikarbonatlösung, in Ammoniak, nicht in konzentrierter Schwefelsäure. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorbaryum einen weißen flockigen Niederschlag. Die Aspicilsäure ist anfänglich geschmacklos; später macht sich ein schwaches Kratzen im Schlunde bemerkbar.

Der Gehalt der Flechte an Aspicilsäure ist übrigens sehr gering. Der Hauptbestandteil dieser Flechte ist jedoch ein indifferenter Körper, den ich Aspicilin nenne und der in der mit Kaliumbikarbonat gewaschenen Ätherlösung gelöst bleibt. Bei der Destillation dieser Lösung bleibt ein bedeutender Rückstand, der aus farblosen Blättchen besteht, die von einer grünen Mutterlauge durchtränkt sind. Letztere Mutterlauge ließ sich nach dem Zufügen von ganz wenig verdünntem Alkohol gut beseitigen; der Rückstand wurde sodann aus verdünntem heißem Alkohol umkristallisiert. Indes schied sich bei der Kristallisation dieses Körpers immer zuerst eine flockige Substanz ab, die, sobald die Kristallisation des Aspicilins begann, abfiltriert wurde. Die von dieser Substanz ganz befreite Lösung schied dann bei der Verdunstung im Exsikkator das Aspicilin in prächtigen, langgestreckten, farblosen, atlasglänzenden Blättern ab.

Das Aspicilin löst sich leicht in Alkohol und gibt diese neutral reagierende Lösung weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalklösung irgend welche Färbung. Es löst sich auch leicht in kochendem Wasser und kristallisiert daraus beim Erkalten in schönen, glänzenden Blättchen. Ingleichen löst es sich auch leicht in Chloroform, heißem Eisessig, Aceton, Benzol, weniger in heißem Ligroïn oder Petroläther. Es schmilzt bei 150° und destilliert in höherer Temperatur unverändert. Konzentrierte Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur farblos, wird aber beim Erwärmen gelblich und schließlich braun gefärbt.

In konzentrierter Salpetersäure löst es sich beim Kochen nur in geringer Menge und kristallisiert daraus beim Erkalten unverändert. In Natronlauge und Sodalösung löst es sich nicht, auch färbt es sich nicht beim Kochen damit. Es ist geschmacklos.

Urceolaria scruposa var. vulgaris, Ach.

In dieser Flechte habe ich bislang Lecanorsäure gefunden, während sie nach Zopf[1]) Patellarsäure enthalten soll. Wie ich an anderem Orte schon hervorgehoben habe, sprechen mehrere Angaben von Zopf dafür, daß derselbe es bei dieser Flechte ebenfalls mit Lecanorsäure zu tun hatte.

Die zu der gegenwärtigen Untersuchung dienende Flechte wurde bei Baden-Baden am Fußwege vom neuen Schloß nach der Gernsbacher Straße gesammelt. Hier tritt aus dem Wiesengelände eine kleine, aus Buntsandstein bestehende Felspartie hervor, auf welcher sich diese Flechte sehr hübsch entwickelt vorfindet. Diese Flechte färbte sich beim Benetzen mit Barytwasser grün, keineswegs blau, wie Zopf von seiner Flechte angibt.

Die ätherische Lösung, welche bei der Extraktion dieser Flechte erhalten wurde, enthielt nach dem Waschen mit Kaliumbikarbonatlösung Atranorin, das in farblosen Kristallen vom Schmelzp. 187° abgeschieden wurde, grünes Harz und Wachssubstanz. Jedoch war die Menge von Atranorin, welche aus dieser Flechte erhalten wurde, sehr gering.

Die Kaliumbikarbonatlösung schied alsbald ein kristallisiertes Kaliumsalz ab. Indes wurde die ganze Masse, d. h. diese Abscheidung zusammen mit der Mutterlauge, mit Salzsäure übersättigt und die ausgeschiedene Säure an Äther übergeführt, welcher sie bei der Destillation als weißen kristallinischen Rückstand zurückließ. Die Säure wurde alsdann aus verdünntem heißen Aceton umkristallisiert und erwies sich als identisch mit Lecanorsäure.

0,3245 g lufttrockene Substanz gaben bei 100° 0,019 g H_2O.

0,202 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,448 g CO_2 und 0,0875 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,36	5,88 %.
	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_7$:	**Gefunden:**
C	60,35	60,48 %
H	4,43	4,84 „.

[1]) Ann. Chem. 324, 74.

Da das Natriumsalz der Lecanorsäure bisher noch nicht bekannt ist, so habe ich es aus dem vorliegenden Material dargestellt, und zwar in der Weise, daß die alkoholische Lösung der Säure mit Natronlauge neutralisiert, diese Lösung im Exsikkator verdunstet und die sich dabei ausscheidende Kristallmasse aus wenig heißem verdünnten Alkohol umkristallisiert wurde. Das fragliche Salz wird dabei in kleinen weißen Nadeln erhalten, welche sich ziemlich leicht in Wasser und Alkohol lösen.

0,3095 g lufttrocknes Salz, erst im Exsikkator, dann bei 120° getrocknet, gaben 0,0535 g H_2O und beim Verbrennen usw. 0,0525 g SO_4Na_2.

	Ber. für $C_{16}H_{18}O_7Na + 4H_2O$:	Gefunden:
Na	5,59	5,50 %
$4H_2O$	17,47	17.28 „.

Chiodecton sanguineum (Sw.) Wainio = *Ch. rubrocinctum*, Ehrh.

Diese Flechte wurde auf bolivianischen Calisayarinden gesammelt, auf welchen dieselbe hin und wieder in größerer Menge anzutreffen ist. Wie mir Herr Dr. Zahlbruckner gütigst mitteilt, kommt diese Flechte in den tropischen Regionen häufig vor. Dieselbe besitzt einen scharlachroten Thallus, der an einzelnen Stellen die weißliche Markschicht erkennen läßt.

Diese Flechte gibt das rotfärbende Prinzip nur langsam und höchst unvollständig an Äther ab. Wird die rote ätherische Extraktlösung mit Kaliumbikarbonatlösung gewaschen, so färbt sich letztere blauviolett bis pupurn und scheidet dann auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure scharlachrote Flocken ab, während die salzsaure Lösung weinrot gefärbt erscheint. Der Farbstoff läßt sich gut mit kaltem Wasser auswaschen, jedoch löst er sich darin etwas.

0,0578 g im Exsikkator getrocknete Substanz gaben 0,1345 g CO_2 und 0,035 g H_2O.

Hieraus folgt für diese Substanz die einfache Formel $C_{14}H_{18}O_5$:

	Berechnet:	Gefunden:
C	63,17	63,46 %
H	6,81	6,77 „.

Diese Substanz, welche Chiodectonsäure genannt werden mag, löst sich leicht und mit blutroter Farbe in Alkohol, welche Lösung deutlich sauer reagiert und mit wenig Eisenchlorid eine tintenartige schwarze Färbung gibt. Die blutrote alkoholische Lösung der Säure wird durch Chlorkalklösung sofort entfärbt. Die Chiodectonsäure löst sich gut in Äther, wenn auch weniger leicht als in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Benzol, aus welchem sie sich beim Erkalten in kirschroten Schüppchen abscheidet. Ligroïn löst die Säure sehr wenig, Sodalösung jedoch leicht und mit blauvioletter Farbe. Indes scheiden sich aus letzterer Lösung bald blauviolette Flocken ab.

Bei fortgesetzter, mehrere Tage lang dauernder Extraktion der Flechte mit Äther scheidet sich aus der ätherischen Lösung allmählich ein blauviolettes Pulver aus, das sich sehr wenig in Sodalösung löst, jedoch sehr leicht und mit blutroter Farbe in Alkohol. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung wurde nur ein dunkelroter amorpher Firnis erhalten. Dieser Körper bedingt vorzugsweise die lebhaft rote Färbung des Thallus dieses Chiodectons. Es scheint, daß sich die Chiodectonsäure allmählich, namentlich in schwach basischer Lösung, in diesen Körper zersetzt.

In der Ätherlösung, aus welcher die Chiodectonsäure durch Kaliumbikarbonat abgeschieden worden war, blieb noch ein anderer Körper gelöst, den ich Chiodectin nenne. Derselbe wird übrigens am besten aus dieser Flechte mittels Chloroform erhalten.

Die vorbezeichnete ätherische Lösung hinterläßt nach der Entfernung der Chiodectonsäure bei der Destillation einen halb kristallinischen Rückstand, in welchem lange Nadeln von Chiodectin bemerkt werden. Dieser Rückstand wird zwischen Fließpapier ausgebreitet und dieses wiederholt mit Alkohol befeuchtet, bis die rote amorphe Beimengung im wesentlichen herausgelöst ist. Der nunmehrige Rückstand wird mit Chloroform behandelt, das außer geringen Mengen eines farblosen amorphen Körpers das Chiodectin löst; beide Körper bleiben dann beim Verdunsten des Chloroforms als Rückstand zurück. Dieser Rückstand wird mit etwas Knochenkohle vermischt und mit verdünntem Alkohol ausgezogen, wobei der größte

Teil des amorphen Körpers von der Knochenkohle zurückgehalten wird. Die alkoholische Lösung wird wieder verdunstet und der jetzt verbleibende Rückstand mit stark erkältetem Chloroform behandelt, der nur das Chiodectin löst und sehr geringe Mengen eines amorphen Körpers zurückläßt. Die Chloroformlösung hinterläßt nun bei ihrer Verdunstung das Chiodectin in hübschen blaßgelben Prismen.

Das Chiodectin ist ein indifferenter, bei 120° schmelzender, nicht flüchtiger Körper. Es löst sich wenig in kochendem, kaum in kaltem Alkohol, und scheidet sich daraus in körnigen Kristallen ab, ingleichen aus heißem Eisessig. Dagegen löst es sich leicht in Aceton und in Chloroform und kristallisiert daraus sehr hübsch. Mit Eisenchlorid zeigt seine alkoholische Lösung keine Färbung, in Ammoniak oder in Sodalösung löst es sich nicht. Konzentrierte Schwefelsäure löst es beim Erwärmen kaum etwas, ebenso konzentrierte Salpetersäure. Wird es mehrere Minuten lang mit letzterer Säure gekocht, so ist keinerlei Einwirkung derselben auf das Chiodectin zu bemerken.

Pertusaria dealbata, Nyl.

Eine kleine Probe dieser Flechte, von Nylander selbst bestimmt, verdanke ich Herrn Dr. Zahlbruckner, welcher mir darüber schreibt, daß sich diese Flechte mit Chlorkalklösung nicht im geringsten färbe.

Bei der Ätherextraktion wurde aus dieser Flechte nichts Kristallinisches erhalten; der sehr geringe Rückstand, welcher bei der Verdunstung des Äthers blieb, gab mit Chlorkalklösung ebenfalls keine Färbung, dagegen mit vanillinhaltiger konzentrierter Schwefelsäure eine rotbraune Färbung, welche im Verlauf von etwa 2 Stunden an Intensität noch etwas zunahm. Orcin war in dieser Flechte nicht enthalten.

Dieses Resultat ist insofern bemerkenswert, als Robiquet[1]) in fraglicher Flechte vor etwa 70 Jahren Orcin gefunden haben will, und Gerhardt[2]) zu dieser Entdeckung die Bemerkung macht, daß das Orcin wahrscheinlich noch in an-

[1]) Ann. Chim. 42, 245 (1829).
[2]) Wagner, Organische Chemie von Gerhardt, 3, 907.

deren Flechten vorkomme. Unlängst teilte nun Ronceray[1]) mit, indem er an die fragliche Entdeckung Robiquets anknüpft, daß er das Orcin auch in den Reproduktionsorganen der Gattungen *Roccella*, *Dendrographa*, *Umbilicaria* und *Lecanora* gefunden und mittels vanillinhaltiger Schwefelsäure nachgewiesen habe, während deren Lager davon frei seien. Orcin färbt sich nach Ronceray, was ich bestätigen kann, mit vanillinhaltiger konzentrierter Schwefelsäure sogleich schön rot, während Lecanorsäure, Gyrophorsäure und Erythrin damit zunächst keine Färbung zeigen. Später allerdings, nach Verlauf mehrerer Stunden, nehmen auch diese Lösungen die gleiche Färbung an wie die Orcinlösung, namentlich rasch die Erythrinlösung.[2]) Auch Stärkemehl färbt sich mit vanillinhaltiger Schwefelsäure rot, jedoch geht die Färbung bald ins Bräunliche über und wird dann schwarz. Ohne Zweifel enthalten die Flechten noch andere Stoffe, welche mit vanillinhaltiger Schwefelsäure Färbung zeigen, die bei einigen Flechtengattungen mit der Färbung, welche das Orcin unter diesen Umständen zeigt, übereinkommt, und daß gerade solche Stoffe in den Reproduktionsorganen dieser Flechtengattungen sich vorfinden. Ich erinnere in dieser Beziehung daran, daß Hue[3])

---

[1]) Bull. des Sciences Pharm. 6, 193.

[2]) Zum Vergleich habe ich auch die zur Erkennung eines mit Orcin nahe verwandten Phenols, des Phloroglucins, von Waage (Chem. Centralbl. 1890, II, 1017) empfohlene Vanillinsalzsäure herangezogen. Mit solcher Säure (erhalten durch Auflösen von Vanillin in konzentrierter Salzsäure) färbt sich Lecanorsäure, Gyrophorsäure und Erythrin zunächst nicht, bald aber rötlich und wird die Lösung binnen einigen Stunden schön dunkelrot. Betorcinol färbt sich dagegen sofort mit dieser Säure und löst sich mit blutroter Farbe; jedoch entfärbt ein Zusatz von Wasser diese Lösung vollständig. Orcin färbt sich mit Vanillinsalzsäure, wie Waage fand, ebenfalls rot, allein es erfolgt hier, nach meinen Beobachtungen, keine Lösung des Farbkörpers, sondern eine Abscheidung desselben in prächtig rot gefärbten amorphen Flocken. Es läßt sich der Farbkörper zwar von der Mutterlauge abfiltrieren, wobei das Filtrat völlig farblos erscheint, allein beim Auswaschen mit Wasser verändert diese Substanz ihre Farbe von Dunkelrot in Blaßrosa. Die Fällung des Orcins durch Vanillinsalzsäure läßt sich aber bei der Unterscheidung von Orcin und Betorcinol vorzüglich verwerten, da, wie oben angeführt, Betorcinol durch dieses Reagens nicht gefällt wird.

[3]) Dies. Journ. [2] 65, 562, siehe auch Anmerkung daselbst.

auf eine ähnliche Reaktion die Abscheidung einer Flechte zu einer besonderen Form basierte, nämlich die *Ochrolechia pallescens* in *Ochrolechia pallescens f. rubescens*. Die Apothesien dieser Flechte geben mit Chlorkalklösung rote Färbung, desgleichen mit vanillinhaltiger Schwefelsäure, gleichwohl gibt diese Flechte, wie ich früher schon anführte, keine Substanz an Äther ab, die sich mit Chlorkalklösung rötet. Diese Flechte ist zweifellos frei von Orcin. Auch die von Ronceray zitierten Gattungen, deren wichtigsten Repräsentanten ich untersuchte und worüber bereits in diesem Journal berichtet wurde, haben mir niemals auch nur die geringste Spur Orcin erkennen lassen, und so dürfte die gegenteilige Behauptung Roncerays wohl nur auf Täuschung beruhen, deren er bei fraglichem Verfahren ausgesetzt war.

Ronceray zitiert in seiner Mitteilung die oben bezeichnete „Entdeckung" Robiquets. Letzterer machte fragliche Beobachtung im Jahre 1829, also zu einer Zeit, zu welcher man das eigentümliche Verhalten der Lecanorsäure zu Alkohol noch nicht kannte. Aber auch die Kenntnis der Flechten in botanischer Beziehung war damals recht ungenügend, und so dürfte es kaum befremden können, wenn die von Robiquet untersuchte Flechte nicht das war, für welche sie ausgegeben wurde. In der Tat enthält die *Pertusaria* (oder *Variolaria*, wie man diese Flechte auch früher nannte) *dealbata* keine Spur Orcin, ja nicht einmal eine Substanz, welche eventuell bei ihrer Zersetzung Orcin liefern könnte, wie oben gezeigt wurde. Denn alle Substanzen, welche glatt Orcin abspalten können, also ohne tiefer gehende Zersetzung, wie letztere z. B. bei der Cetrarsäure von Simon[1]) statthat, färben sich mit Chlorkalklösung blutrot.

Sydow versteht allerdings unter *Lichen dealbatus* auch die *Pertusaria corallina* (L.), allein auch diese Flechte enthält, wie ich früher[2]) schon zeigte, kein Orcin, und liefert, wie jetzt noch angefügt werden mag, bei der Extraktion mit Alkohol usw. kein Orcin.

---

[1]) Arch. Pharm. **240**, 548.
[2]) Dies. Journ. [2] **63**, 550.

Anscheinend arbeitete Robiquet mit *Pertusaria lactea*. Diese Pertusarie, die da und dort in größerer Ausdehnung auftritt und dann leicht beschafft werden kann, enthält nach Zopf[1]), was ich bestätigen kann, Lecanorsäure. Wird nun diese Flechte nach dem Verfahren von Robiquet untersucht, so erhält man dann allerdings eine gewisse Menge Orcin (neben orsellinsaurem Äthyl); allein dieses Orcin ist in der Flechte nicht enthalten, sondern wird erst bei der Einwirkung des Lösungsmittels, des Alkohols, auf die in der Flechte enthaltene Lecanorsäure gebildet.[2])

Ich weise somit die Behauptung von Robiquet und Ronceray über das Vorkommen des Orcins in einigen Flechten auf Grund meiner bisherigen Untersuchungen zurück. Im übrigen bemerke ich noch, daß ich die Untersuchung über Flechten usw. fortsetze.

Feuerbach, Ende August 1904.

---

[1]) Ann. Chem. 321, 40.

[2]) Während des Druckes erschien eine weitere Mitteilung von Ronceray über Flechten (Pharm. J. Trans. [4] 19, in welcher derselbe das angebliche Vorkommen von Orcin in der *Pertusaria dealbata* nicht erwähnt, sondern nur sagt, daß der Thallus dieser Flechte durchaus Erythrin enthalte. Der Nachweis des Erythrins geschah unter dem Mikroskop mittels Chlorkalklösung, und da sich unter diesen Umständen Lecanorsäure ganz gleich verhält, so könnte ebensogut Lecanorsäure vorhanden gewesen sein. In keinem Falle lag Ronceray *Pertusaria dealbata* vor, wahrscheinlich aber *P. lactea*. Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch eine andere Angabe dieses Forschers richtig stellen. Ronceray leitet nämlich irrtümlich die californische Orseilleflechte von *Dendrographa leucophaea* (dies. Journ. [2] 57, 272) ab, während diese Orseilleflechte *Roccella peruensis* (a. a. O. 261) ist.

Über die Beziehungen zwischen den Größen der Molekularkomplexe und den Ausdehnungskoëffizienten in den verschiedenen Aggregatzuständen;

von

Wilhelm Vaubel.

Nach dem Charles-Gay Lussac-Daltonschen Gesetze beträgt der Ausdehnungskoëffizient der Gase $^1/_{273} = 0{,}00367$ des Volums bei 0°. Der Veränderung der Molekulargrößenverhältnisse in der Nähe des Verflüssigungspunktes entsprechend, findet alsdann auch eine Veränderung des Ausdehnungskoëffizienten statt. Das Temperaturgesetz gilt also nicht mehr in der Nähe dieses Punktes.

Bei den Bewegungen der Gasmoleküle, die aus mehreren Atomen bestehen, lassen sich zwei Arten von Bewegungen unterscheiden. Es sind dies einmal die Bewegungen der Atome im Molekül, die sog. Atombewegungen, dann die durch die Atombewegungen beeinflußten Bewegungen des gesamten Moleküls, die sog. Molekül- oder Molekularbewegungen.[1]) Bei einatomigen Gasen sind beide identisch.

Wir können nun annehmen, daß in den Flüssigkeitsmolekülen, die für gewöhnlich aus mehreren Aggregaten der Gasmoleküle bestehen, noch ähnliche Atombewegungen möglich sind wie in den Gasmolekülen, daß aber die Molekularbewegungen, der Größe des Molekularkomplexes entsprechend, verändert sind. Häufig werden allerdings auch die Atombewegungen etwas modifiziert erscheinen.

Die Molekularbewegungen und die durch sie verursachten Ausdehnungskoëffizienten müssen also in dem gasförmigen und flüssigen Zustande in direktem Verhältnis zur Molekulargröße stehen, — falls nicht anderweitige Ursachen einen zu starken Einfluß äußern —, da auch bei den flüssigen Körpern die Kohäsion der Teilchen eine verhältnismäßig ge-

[1]) Vgl. hierzu W. Vaubel, Theor. Chemie, Bd. I, 141 (1903).

ringe Größe ist. Wir können also aus dem Verhältnis der Ausdehnungskoëffizienten zu einander direkt ableiten, wie viel Gasmoleküle in den Flüssigkeitsmolekülen mit einander vereinigt sind. Und diese erhaltenen Werte müßten mit den auf andere Weise ermittelten annähernd übereinstimmen, wenn nicht mitunter noch andere Beziehungen in Frage kämen, wie nachstehende Tabellen zeigen.

Die Art der Berechnung von Longinescu, Vaubel und Vernon ist in meinen früheren Arbeiten auseinandergesetzt worden, desgleichen die von Eötvös, Ramsay und Traube[1]). Alles übrige ergibt sich in den nachstehenden Tabellen aus den Überschriften. Die für die mittleren kubischen Ausdehnungskoëffizienten eingesetzten Werte sind den Tabellen von Landolt und Börnstein entnommen.

A) Elemente.

Name	Mittlerer kubischer Ausdehnungskoëffizient × 1000 = a. 1000	$\frac{0{,}00367}{a}$	Molekulargröße berechnet von: Longinescu	Vaubel	Vernon
Chlor	1,41 —1,46	$Cl_{2,5}$	Cl_3	$Cl_{2,62}$	—
Brom	1,167—1,219	Br_2	—	$Br_{2,37}$	—
Phosphor	0,307—0,506	P_7—P_{12}	P_9	$P_{4,38}$	—
Schwefel	0,458	S_8	S_{12}	$S_{11,18}$	S_{12}
Kalium	0,299	$K_{12,3}$	K_{132}	$K_{4,25}$	—
Natrium	0,278	$Na_{12,8}$	Na_{108}	$Na_{3,40}$	—
Quecksilb.	0,1813	$Hg_{20,3}$	—	$Hg_{1,496}$	—
Blei	0,129	$Pb_{2,8}$	—	$Pb_{2,52}$	—
Kadmium	0,170	$Cd_{2,1}$	—	—	—
Thallium	0,150	$Tl_{2,5}$	—	—	—
Wismut	0,120	$Bi_{3,1}$	—	$Bi_{2,73}$	—
Zinn	0,140	$Sn_{2,6}$	—	$Sn_{2,68}$	—

B) Anorganische Verbindungen.

Formel für Dampfzustand	Ausdehnungskoëffizient × 1000 = a. 1000	$\frac{0{,}00367}{a}$	Longinescu	Ramsay usw.	Traube	Vaubel	Vernon
H_2O	0,644—0,658	5,7	4,67	3,5—4,11 unk. 6,22	3,06	4,4—6	4,5
PCl_3	1,307	2,8	1,00	1,0	1,0	1,48	—
$POCl_3$	1,230	3,0	1,90	—	—	—	—
PBr_3	0,916	4,0	—	—	—	—	—
$AsCl_3$	1,093—1,104	3,5	—	—	—	1,50	—
$SbCl_3$	1,102	3,5	—	—	—	—	—
$SiCl_4$	1,563	2,3	1,00	1	1	1,30	—

[1]) W. Vaubel, a. a. O. Bd. I, 350 u. f., sowie dies. Journal.

Formel für Dampfzustand	Ausdehnungskoëffizient × 1000 = a 1000	0,00367 / a	Longinescu	Ramsay usw.	Traube	Vaubel	Vernon
$SiBr_4$	1,031	3,6	—	—	—	—	—
$SnCl_4$	1,299—1,302	2,9	—	—	—	1,29	—
$TiCl_4$	1,085	3,4	—	—	—	—	—
H_2SO_4	0,489	7,5	1,43	—	—	1,98	4
C) Organische Verbindungen.							
$CHCl_3$	1,39	2,6	—	1,00	$1,00_{15}$	1,47	—
CCl_4	1,40	2,6	—	1,05	$1,00_{15}$	1,38	—
C_2Cl_6	1,16	3,1	—	—	—	—	—
CH_3J	1,27	3,0	—	—	$1,30_{15}$	1,38	—
C_2H_5J	1,31	2,8	—	1,05	$1,19_{15}$	1,38	—
C_2H_5Br	1,65	2,2	—	—	$1,28_{15}$	1,44	—
CS_2	1,46	2,5	2,00	—	—	1,70	—
C_5H_{12}	1,59	2,0	—	—	—	—	—
C_6H_{14}	—	—	—	0,98	$1,00_{15}$	1,62	—
C_7H_{16}	1,22	3,0	—	—	—	—	—
C_8H_{18}	1,12	3,3	—	—	—	—	—
$C_{10}H_{22}$	1,01	3,6	1,03	—	—	—	—
$C_{12}H_{26}$	0,96	3,8	1,03	—	—	—	—
$C_{14}H_{30}$	0,89	4,1	1,03	—	—	—	—
$C_{16}H_{34}$	0,80	4,6	—	—	—	—	—
CH_3OH	1,35—1,43	2,6	3,17	2,53(3,41)	$1,79_{15}$	1,28	—
C_2H_5OH	1,19	3,1	2,11	1,80(2,74)	$1,67_{15}$	2,74	—
C_3H_7OH (n)	1,13	3,3	1,67	1,70(2,25)	$1,66_{15}$	2,36	—
C_3H_7OH (i)	1,36	2,6	—	2,00(2,86)	$1,53_{15}$	2,33	—
C_4H_9OH (n)	1,11	3,3	1,46	1,53(1,95)	$1,54_{15}$	2,12	—
$C_5H_{11}OH$	1,04	3,5	—	1,54(1,97)	$1,53_{15}$	2,08	—
$C_3H_5(OH)_3$	0,53	6,9	—	—	—	—	—
$C_2H_5OC_2H_5$	2,14	1,7	1,13	1,04	$1,00_{15}$	1,73	—
CH_3CHO	1,29	2,8	—	1,05	$1,20_{20}$	1,44	—
CH_3COCH_3	1,61	2,3	1,60	1,18	$1,53_{15}$	2,15	—
$HCOOH$	1,11	3,3	1,80	2,41(3,61)	$1,80_{15}$	2,84	—
CH_3COOH	1,15	3,3	1,75	2,33(3,62)	$1,56_{15}$	2,3	—
C_2H_5COOH	1,19	3,1	—	—	—	—	—
C_3H_7COOH (n)	1,14	3,2	1,70	1,35(1,58)	$1,39_{15}$	2,17	—
C_3H_7COOH (i)	1,18	3,0	—	—	—	—	—
C_4H_9COOH	1,06	3,4	1,86	1,23(1,36)	$1,28_{15}$	1,85	—
$C_5H_{11}COOH$	1,08	3,5	1,35	—	—	—	—
$C_7H_{15}COOH$	0,97	3,8	—	—	—	—	—
CH_3CN	1,54	2,3	3,17	—	—	—	—
$C_6H_5NH_2$	0,91	4,1	1,36	1,07	$1,35_{20}$	1,96	—
C_6H_6	1,38	2,7	1,25	1,05	$1,18_{16}$	1,76	—
$C_6H_5CH_3$	1,21	3,2	—	1,01	$1,08_{15}$	1,68	—
$C_6H_4{<}^{CH_3}_{CH_3}$	1,11	3,3	—	—	—	1,62	—
$C_{10}H_{14}$ (Cymol)	1,02	3,6	—	—	—	1,53	—
$C_{10}H_{16}$ (Terpen)	1,05	3,5	—	—	—	—	—
$C_{10}H_8$	0,78—0,84	4,5	—	—	—	—	—
C_6H_5OH	0,88	4,2	1,38	—	—	—	—
$C_6H_4{<}^{OH}_{CH_3}$ (o)	1,01	3,6	—	—	—	—	—
„ (m)	0,99	3,7	—	—	—	—	—
„ (p)	0,99	3,7	—	—	—	—	—

Formel für Dampfzustand	Ausdehnungskoëffizient $\times 1000 = a.1000$	$\frac{0{,}00367}{a}$	Longinescu	Ramsay usw.	Traube	Vaubel	Vernon
$C_6H_3\begin{cases}(1)OH\\(2)C_3H_7\\(3)CH_3\end{cases}$ (Thymol)	0,91	4,0	—	—	—	—	—
C_6H_5CHO	0,93	4,0	—	—	—	—	—
$C_6H_5NO_2$	0,89	4,1	—	—	—	—	—

Aus diesen Daten ergeben sich nun folgende Beziehungen, die durchaus dafür sprechen, daß das Prinzip der vorher angestellten Überlegungen richtig ist:

a) Es finden sich tatsächliche Übereinstimmungen der mit Hilfe der Ausdehnungskoëffizienten berechneten Werte mit den auf andere Weise erhaltenen Zahlen für die Molekulargröße der Verbindungen im flüssigen Zustande, so bei Cl, Br, P, Bi, H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, $C_2H_5OC_2H_5$, CH_3COCH_3.

b) Im übrigen sind die aus den Ausdehnungskoëffizienten berechneten Werte mit teilweiser Ausnahme der bei den Metallen gefundenen meist zu hoch.

c) Bei den homologen Reihen organischer Verbindungen findet entgegen der sonst beobachteten Abnahme für die Werte der Molekulargröße in flüssigem Zustande eine Zunahme der aus den Ausdehnungskoëffizienten berechneten Werte statt.

d) Hieraus läßt sich die Annahme herleiten, daß diese Erscheinung nur durch das Vorhandensein der sich leicht verschlingenden und in ihrer Bewegung hindernden Ketten bedingt ist. Infolge dieser Verschlingungen ist das scheinbare Vorhandensein von Molekularkomplexen leicht erklärlich, indem hierdurch die Ausdehnungskoëffizienten verkleinert und die Verdampfungswärme erhöht wird.

Je größer die Kette ist, umso größer ist auch der verschiedene Wert für die Molekularwärme, z. B.:

C_3H_7OH (n)	3,3	C_3H_7COOH (n)	3,22
C_3H_7OH (i)	2,6	C_3H_7COOH (i)	3,11.
C_5H_{12}	2,0	$C_{12}H_{26}$	3,8
C_7H_{16}	3,0	$C_{14}H_{30}$	4,1
C_8H_{18}	3,3	$C_{16}H_{34}$	4,6
$C_{10}H_{22}$	3,6	—	—
C_6H_6	2,7	$C_6H_5(CH_3)_2$	3,3
$C_6H_5CH_3$	3,2	C_6H_{14} (Cymol)	3,6
$C_6H_5C_2H_5$	3,36	—	—

$HCOOH$	3,3	CH_3OH	2,6
CH_3COOH	3,3	C_2H_5OH	3,1
C_2H_5COOH	3,1	C_3H_7OH (n)	3,3
C_3H_7COOH	3,2	C_3H_7OH (i)	2,6
C_4H_9COOH	3,0	C_4H_9OH	3,3
$C_5H_{11}COOH$	3,5	$C_5H_{11}OH$	3,5
$C_7H_{15}COOH$	3,8	—	—

In der Essigsäurereihe findet erst eine Abnahme und dann wieder eine Zunahme statt. Die Isoverbindung zeigt entsprechend der größeren Verteilung der Methylgruppen einen geringeren Wert als die normale Verbindung mit langer Kette. Ein auf gleiche Versuche zurückzuführender geringer Unterschied findet sich bei $C_6H_5C_2H_5$ und $C_6H_4(CH_3)_2$.

Auch das Verhalten der Äther entspricht diesen Beobachtungen, ebenso das der Ester:

$C_2H_5OC_2H_5$	1,7	$C_4H_9OC_4H_9$	2,9
$C_3H_5OC_3H_5$	2,4	$C_7H_{15}OC_7H_{15}$	3,7
$C_3H_7OC_3H_7$ (n)	2,5	$C_8H_{17}OC_8H_{17}$	3,9
$C_2H_3OC_3H_7$ (i)	2,2	$C_6H_5OCH_3$	3,6

$HCOOC_2H_5$	2,1
$CH_3COOC_2H_5$	2,3
$CH_3OOOC_5H_{11}$	2,9.

Somit läßt sich nur bei wenigen Verbindungen die Größe des Molekularkomplexes in flüssigem Zustande aus den Ausdehnungskoëffizienten mit Sicherheit ableiten. Vielmehr müssen wir noch einige Korrektionsglieder dem Ausdehnungskoëffizienten für flüssigen Zustand, a, zufügen, die einmal den Einfluß der Konfiguration, dann aber auch die bei flüssigen Körpern ja geringe Wirkung der Kohäsion berücksichtigen. Nennen wir ersteren k_1 und letzteren k_2, so ergibt sich folgende Formel für die Berechnung der Größe des Molekularkomplexes in flüssigem Zustande M_{fl}.

$$M_{fl} = \frac{0{,}00367}{a_{fl} + k_1 + k_2}.$$

Da k_1 wohl mitunter gleich 0 zu setzen ist, für viele Verbindungen aber eine unbekannte Größe ist, die sich aus einzelnen Daten wohl annähernd ableiten läßt, kann selbst bei vollständiger Vernachlässigung von k_2 der Assoziationsfaktor M_{fl} meist nur annähernd berechnet werden.

Weiterhin ergibt sich, daß der wahre Ausdehnungskoëffizient der flüssigen Körper durch diese Umstände verringert wird und der beobachtete Wert also eine Differenz darstellt, erhalten aus wahren Ausdehnungskoëffizienten minus k_1 und k_2.

Weitaus ungünstiger liegen die Verhältnisse bei den festen Körpern, bei denen k_2 eine erheblich ins Gewicht fallende Größe erreicht. Da es schwer ist, aus den verschiedenen Kohäsionserscheinungen einen entsprechenden Wert für die einzelnen Stoffe abzuleiten, muß vorerst darauf verzichtet werden, die festen Körper unter dem gleichen Gesichtspunkte zu betrachten wie die flüssigen. Hierzu kommt noch, daß das Material, welches uns in den Bestimmungen der Ausdehnungskoëffizienten fester Körper vorliegt, noch keineswegs hinreicht, um weitergehende Schlüsse zu ziehen.

Erwähnt sei zum Schlusse noch, daß die für Lösungen ermittelten Beziehungen von besonderem Interesse sind, wie z. B. die nachfolgenden Werte der Ausdehnungskoëffizienten ergeben:

NaCl-Lösung	1,6 %	0,001067	Na_2SO_4-Lösung	1,9 %	0,000993
	6,1 „	0,000897		24 „	0,0006115
	20,6 „	0,000611	$NaHSO_4$-Lösung	3,2 „	0,001046
KCl-Lösung	2,5 „	0,000572		21,0 „	0,000631
	24,3 „	0,000472	$NaNO_2$-Lösung	8,6 „	0,000569
				36,2 „	0,006268
$CaCl_2$-Lösung	5,8 „	0,000506	KNO_3-Lösung	5,3 „	0,0005395
	40,9 „	0,000509	KNO_3-Lösung	21,9 „	0,0005773.

Allgemeingültige Beziehungen lassen sich jedoch noch nicht aus denselben ableiten.

Studien über Humussäuren;

von

Ph. Malkomesius[1]) und **R. Albert.**

[Aus dem chemischen und dem bodenkundlichen Laboratorium der Kgl. Forstakademie zu Eberswalde.]

Unter den natürlich vorkommenden Humusstoffen sind die Humin- oder Humussäuren diejenigen, welche infolge ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften am besten charakterisiert und am leichtesten zu isolieren sind. Die Erforschung ihrer chemischen Natur bietet daher die meiste Aussicht auf Erfolg.

Unsere Bestrebungen, nach dieser Richtung hin Anhaltspunkte zu gewinnen, zielten zunächst darauf hin, ein möglichst einheitliches und in größeren Mengen leicht zu beschaffendes Ausgangsmaterial zu finden. Die Gewinnung beträchtlicher Mengen von Humussäuren aus Torf- oder Moorboden ist äußerst lästig und zeitraubend; die käuflichen Präparate, z. B. von Merck-Darmstadt oder Krantz-Bonn sind sehr teuer. (100 g kosten 10 bis 12 M.) Herr Professor Ramann war so freundlich, uns auf ein natürlich vorkommendes Material aufmerksam zu machen, welches im Handel unter dem Namen „Casseler Braun" bekannt ist und als Malerfarbe ausgedehnte Anwendung findet. Dieses in der Tertiärformation bei Cassel gewonnene Produkt ist zum Preise von 0,50 M. pro kg überall erhältlich und stellt ein braunes Pulver dar, welches zu ca. 90% aus alkalilöslicher Humussubstanz besteht. Die Verunreinigungen sind ähnlich wie bei den Präparaten von Merck und Krantz wachs- und harzartige Stoffe, sowie anorganische Verbindungen verschiedener Art. Zur Entfernung der ersteren wird das bei 95°—100° getrocknete Rohprodukt längere Zeit mit Benzol und Alkohol im Soxhletapparat extrahiert. Größere Schwierigkeiten bereitet die völlige Beseitigung der unverbrennlichen Beimengungen, welche 5—10% betragen können. Die

[1]) Der Anteil des Ersteren von uns an dieser Arbeit ist in dem chemischen Laboratorium des Hrn. Geheimrat Remelé ausgeführt worden.

bisher zur Reinigung übliche Methode der mehrmaligen Lösung in Alkali oder Ammoniak und Wiederfällung mit Mineralsäuren ermöglichte es uns nicht, den Aschengehalt unter 2—3% herabzudrücken. Bessere Erfolge hatten wir dagegen mit der Anwendung von Lithiumkarbonat als Reinigungsmittel. Zu diesem Zweck wurde das vom Harz befreite Rohmaterial in Wasser suspendiert und nach und nach unter kräftigem Durchschütteln und mäßigem Erwärmen mit Lithiumkarbonat in Pulverform versetzt. Unter Kohlensäureentwicklung geht die Humussäure in Form ihres Lithiumsalzes in Lösung. Die Anwendung von kohlensaurem Lithium hat vor Natriumkarbonat den Vorteil, daß ersteres in Wasser nahezu unlöslich ist, sich aber trotzdem mit Humussäure leicht umsetzt. Infolge dieser leichten Umsetzungsfähigkeit dürfte Lithiumkarbonat voraussichtlich bei der Anwendung der von Tacke[1]) empfohlenen quantitativen Bestimmung der Humussäuren auch dem kohlensauren Kalk vorzuziehen sein. Nachdem alle Humussäure auf diese Weise in Lösung gebracht ist, wird abfiltriert und aus dem Filtrate die freie Säure durch Zusatz von verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt. Um das Absitzen des sehr voluminösen Niederschlages zu beschleunigen, kocht man zweckmäßig kurz auf. Die überschüssige Mineralsäure wird durch mehrmaliges Dekantieren entfernt, was sich dadurch zu erkennen gibt, daß frisch aufgegebenes Wasser sich nun, infolge Löslichwerdens der Humussäure, braun färbt; hierauf wird derselbe Prozeß noch einmal wiederholt. Die Resultate dieser Reinigungsmethode sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

Herkunft der Präparate	Gehalt an harz- und wachsartigen Substanzen	Ursprünglicher Aschengehalt	Aschengehalt nach der Reinigung: mit Na_2CO_3	mit Li_2CO_3
Merck	2,25 %	17,92 %	2—3 %	1,41
Krantz	2—2,5 %	12,15 %	?	1,20
Casseler Braun	4 %	5,62 %	2—2,5 %	0,87

Die Gewinnung von völlig aschefreiem Material ließ sich somit, trotz zahlreich angestellter Versuche auch mit Lithiumkarbonat nicht erreichen. Die derart gereinigten Präparate

[1]) Chemiker Zeitung 1897, S. 174.

wurden zunächst der Elementaranalyse unterworfen und ergaben folgende Zusammensetzung:

	Merck	Krantz	Casseler Braun
C	59,97	63,85	60,03
H	4,49	4,15	4,40
N	2,29	2,05	1,09

Die für Kohlenstoff und Wasserstoff im Casseler Braun und dem Merckschen Präparate gefundenen Zahlen stimmen gut mit der früher von Detmer[1]) ermittelten Zusammensetzung einer Humussäure aus Torf, welche zuvor einem äußerst komplizierten und langwierigen Reinigungsprozeß unterworfen worden war. Detmer fand als Durchschnittswerte von vier gut untereinander übereinstimmenden Analysen für C = 59,74%, für H = 4,48%; hingegen ergab der Stickstoffgehalt nur 0,18%, während über den Aschengehalt leider die Angaben fehlen.

Alle weiteren Versuche wurden nun mit der aus Casseler Braun nach oben beschriebener Methode gewonnenen Humussäure ausgeführt. Zunächst handelte es sich darum, zu irgend einem faßbaren Spaltungs- oder Substitutionsprodukt zu gelangen. Zahlreiche dahinzielende Versuche scheiterten an der chemischen Indifferenz der Säure, bis wir in der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure einen Weg fanden, der mit Aussicht auf Erfolg eingeschlagen werden kann. Indes hat Mulder[1]) schon im Jahre 1840 diese Reaktion, wenn auch in etwas anderer Weise, ausgeführt. Er kochte Humuskörper einige Zeit lang mit verdünnter Salpetersäure; dabei beobachtete er das Auftreten einer roten Substanz, die er Huminsalpetersäure nannte. Nach seinen Untersuchungen kommt diesem Körper die Formel $C_{48}H_{32}N_2O_{24}$ zu. Diese Reaktion hat Mulder noch insofern geändert, als er seine Humuskörper mit starker Salpetersäure „mengte". Die auf diese Weise dargestellte „rote Substanz" soll zwei Atome Stickstoff mehr enthalten, als die Huminsalpetersäure. Er schreibt indes darüber: „Ich habe ihn

[1]) Land. Vers. Stat. XIV, S. 260.
[2]) Mulder, Dies. Journ. 21, 203 u. ff.

(den roten Körper mit dem größeren Stickstoffgehalt) nicht weiter untersucht, weil es sehr schwierig ist, die Huminsubstanzen durch Salpetersäure vollständig zu verändern. Es ist daher wohl möglich, daß der analysierte Körper nicht eine eigne Substanz ist, sondern ein Gemenge. Er zersetzt sich bei 100° und wird schwarz, wobei er einen starken Geruch nach verbranntem Zucker ausgibt."

Wir haben nunmehr folgendes Verfahren eingeschlagen: 5 g gereinigtes Casseler Braun wurden in Portionen von ca. $^1/_2$ g in 20 ccm konzentrierter Salpetersäure (1,52) eingetragen. Sobald das Reaktionsgemisch sich erwärmte, wurde mit Wasser gekühlt, so daß während des Eintragens die Temperatur 30° nicht überschritt. Rasches Eintragen ist zu vermeiden, weil dann die Reaktion so stürmisch verlaufen kann, daß die Substanz unter Feuererscheinung verbrennt. Nach beendetem Einbringen wurde die dunkelblutrote Lösung über Nacht stehen gelassen und alsdann unter Umrühren in die zehnfache Menge Wasser gegossen; der ausfallende rotbraune Körper setzt sich sehr bald zu Boden, nach dem Filtrieren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen auf Ton nimmt er eine dunkelbraune Farbe an.

Das so gewonnene Reaktionsgrodukt zeigt noch ausgesprochenen Säurecharakter, löst sich in Alkali und Ammoniak mit tiefrotbrauner Farbe, setzt sich mit Lithiumkarbonat leicht um und wird aus diesen Lösungen durch Schwermetall- und Erdalkalisalzlösungen ausgefällt. Am charakteristischsten unterscheidet es sich vom Ausgangsmaterial dadurch, daß es in Lösungsmitteln, wie Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig und besonders Aceton, leicht löslich ist. Bisher gelang es jedoch nicht, den Körper aus diesen Lösungsmitteln kristallisiert zu erhalten. Zur weiteren Reinigung wurde er zunächst mit Alkohol extrahiert und durch Verdampfen des Alkohols zurückgewonnen; in derselben Weise wurde nochmals mit Aceton verfahren. Im getrockneten Zustande hat der Körper ein dunkelbraunes, fast schwarzes Aussehen, fein gepulvert ein rostfarbenes. Bezüglich der Ausbeute ist anzugeben, daß sie vor der Reinigung mit Alkohol und Aceton zwischen 2,3 g und 2,8 g, nach derselben zwischen 1,3 g und 1,5 g schwankte. Es werden somit an Rohprodnkt

nur ca. 50%, an Reinprodukt nur ca. 25% des Ausgangsmaterials in Form des roten Körpers erhalten. Dieser Umstand scheint uns den experimentellen Beweis für die so häufig geäußerte Annahme zu erbringen, daß die Humussäuren Gemenge verschiedener Säuren darstellen. Da die Ausbeute und namentlich die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes stets die gleiche ist, so wird offenbar nur eine ganz bestimmte Verbindungsform des Humussäurekomplexes bei der Bildung des roten Körpers beteiligt sein. Das Entweichen von gasförmigen Zersetzungsprodukten wurde bei der oben beschriebenen Einwirkung von Salpetersäure nicht beobachtet, es besteht somit die Möglichkeit, aus dem salpetersauren, wäßrigen Filtrate des roten Körpers weitere Reaktionsprodukte zu isolieren.

Bei der Analyse des mit Alkohol und Aceton gereinigten rotbraunen Körpers fiel uns zunächst der Umstand auf, daß dieses Produkt noch aschehaltig ist und zwar beträgt der Aschengehalt konstant 0,82%. Man könnte hieraus den Schluß ziehen, daß diese Aschenbestandteile zur Konstitution der Verbindung gehören. Trotzdem spricht die festgestellte Zusammensetzung der Asche mehr für eine Verunreinigung, obwohl andererseits eine solche durch die Art der Gewinnung und Reinigung des Körpers kaum erklärbar ist. Die Asche enthält, neben einem in Königswasser unlöslichen Teil, Fe, Al, Ca, Mg, K, Na und S. Es liegt daher nahe, Absorptionsverbindungen anzunehmen, wie solche nach der Hypothese von van Bemmelen[1]) in den Humuskörpern vorliegen sollen. Wenn auch heute kaum bezweifelt werden kann, daß die meisten der natürlich vorkommenden Humussubstanzen kolloïdaler Natur sind, so kann man sich doch andererseits schwer vorstellen, daß eine Verbindung, die durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf einen Humuskörper erhalten worden ist, noch kolloïdale Eigenschafen haben soll. L. Vanino und F. Hartl[2]) haben nun vor kurzem darauf hingewiesen, daß man durch Schütteln mit $BaSO_4$ leicht erkennen kann, ob die Färbung einer Flüssigkeit von einer gelösten oder suspendierten Substanz herrührt. Wir haben die Reaktion auf unseren rot-

[1]) Landw. Vers. Stat. XXXV, S. 77—136.
[2]) L. Vanino und F. Hartl, Ber. 37, 3620,

braunen Körper sowohl in alkoholischer, als auch Acetonlösung angewandt, jedoch mit dem Erfolge, daß selbst nach lang anhaltendem Schütteln eine Entfärbung der Flüssigkeit nicht eintrat. Der aus dem Filtrat von $BaSO_4$ zurückgewonnene Körper erwies sich noch aschehaltig. Falls diese Reaktion tatsächlich zur Abscheidung kolloïdaler Substanzen allgemein anwendbar ist, so kann sie ein wertvolles Hilfsmittel darbieten, um Gemenge von kolloïdalen und nichtkolloïdalen Substanzen, wie sie hier möglicherweise vorliegen, zu trennen. Versuche nach dieser Richtung hin sollen noch ausgeführt werden.

Die Elementaranalyse des rotbraunen Körpers ergab folgende Werte:

	C	H	N	S
I.	55,52	4,51	3,80	0,92
II.	55,49	4,73	3,85	—.

Der Stickstoffgehalt wurde sowohl nach Dumas als auch nach Kjeldal-Jodlbaur bestimmt. Die Zunahme des Stickstoffgehaltes weist auf ein Additions- oder Substitutionsprodukt der Salpetersäure hin — Huminsalpetersäure im Sinne Mulders oder Nitrokörper. Da sich selbst durch anhaltendes Kochen mit konzentriertem Alkali keine Salpetersäure abspalten läßt, so ist das Vorhandensein eines Nitrokörpers wahrscheinlicher, ferner spricht seine Beständigkeit für einen Nitroköper der aromatischen Reihe. Wir wollen ihn daher vorläufig als solchen bezeichnen.

Da der Nitrokörper auch in Phenol löslich ist, führten wir eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Gefrierpunktsmethode aus. Wir erhielten dabei folgende Werte:

509,4 479,7 502,3.

Obwohl Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung des Nitrokörpers gut übereinstimmende Zahlen lieferten und somit für eine einheitliche Verbindung sprechen, gelang es uns bisher nicht, Salze von konstanter Zusammensetzung zu gewinnen. Von der Aufstellung einer Formel wollen wir deshalb vorläufig Abstand nehmen.

Bei Versuchen, zu Derivaten des Nitrokörpers zu gelangen, lag es am nächsten, Reduktionsmittel anzuwenden, jedoch führten die bisher von uns gewählten Methoden noch nicht zu einem

Erfolge; hingegen gelang die Einführung von Brom verhältnismäßig leicht. Zu diesem Zwecke wurden 2 g im Einschlußrohr mit 3 ccm Eisessig und 3,5 ccm Brom 4 Stunden lang auf 100° erhitzt; gibt man dann die dickflüssige Reaktionsmasse in Wasser, so fällt das Bromderivat sofort aus. Das hellbraun gefärbte Reaktionsprodukt unterscheidet sich von dem Nitrokörper dadurch, daß es in Essigäther leicht löslich ist und infolge dieses Verhaltens vom unveränderten Ausgangsmaterial bequem zu trennen ist. Der nach der Methode von Carius-Küster ermittelte Bromgehalt schwankte zwischen 41 und 43%. Die Untersuchung des Bromkörpers wird weitergeführt.

Da es uns, wie eingangs erwähnt, besonders darauf ankam, Anhaltspunkte für die Zusammensetzung der natürlich vorkommenden Humuskörper zu gewinnen, so haben wir die Reaktion mit konzentrierter Salpetersäure auch auf humose Bodenarten übertragen. Dabei erhielten wir stets Nitrokörper von den oben beschriebenen Eigenschaften, indes mit abweichendem Stickstoffgehalt; so lieferte uns ein Niederungsmoorboden eine Verbindung mit 6,29% N, ein Ortsteinboden (Humussandstein) eine soche mit 4,85% N.

Während wir mit vorliegenden Untersuchungen beschäftigt waren, erschien die Abhandlung „Zur Kenntnis der fossilen Kohlen“ von E. Donath und F. Bräunlich[1]), in welcher über das Verhalten von Salpetersäure gegen Braun- und Steinkohle eingehend berichtet wird. Wir sahen daraus, daß bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Braunkohle ein Produkt resultiert, welches mit dem von uns aus Humussäure mit konzentrierter Salpetersäure gewonnenen auffallende Ähnlichkeit zeigt. Ohne uns vorläufig auf theoretische Erörterungen über genetische Beziehungen zwischen Humuskörpern und Braunkohle einzulassen, sind wir der Ansicht, daß ein eingehenderes Studium des Verlaufes einer Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Humuskörper für die Erforschung der chemischen Natur dieser Substanzen wertvolle Anhaltspunkte liefern wird. Diese Untersuchungen sollen daher fortgesetzt werden.

[1]) Chemiker-Zeitung, 1904, Nr. 16, S. 180.

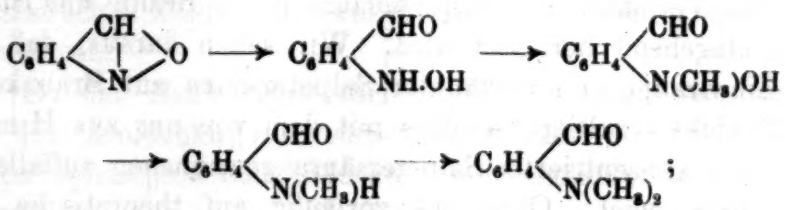
Über die Konstitution des Anthranils;

von

Gustav Heller.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

Bei meiner Kontroverse mit Herrn Bamberger über die Formel des Anthranils[1]) hat sich leider in der Untersuchung über die Methylierung der Verbindung ein experimentelles Versehen herausgestellt, da Herr Bamberger[2]) nachwies, daß das von mir als einheitlich bezeichnete N-Methylanthranil nicht diese Verbindung ist, sondern ein Gemenge von Mono- und Dimethylamidobenzaldehyd. Da es den Anschein haben könnte, als ob durch diese Tatsache die Sachlage zugunsten der Bambergerschen Interpretation verschoben sei, sehe ich mich genötigt, auf diese Reaktion mit einigen Worten zurückzukommen. Herr Bamberger erklärt die Methylierung des Anthranils folgendermaßen:



darnach muß also die Verbindung zunächst Wasser aufnehmen. Meine Versuche waren in verschlossenen Gefäßen[3]) angesetzt

---

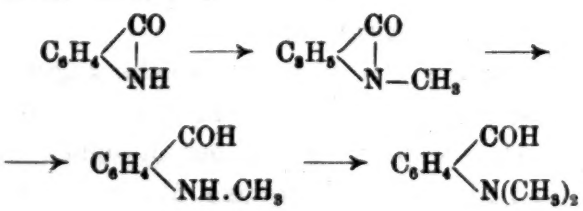
[1]) Frühere Arbeiten Ann. Chem. **324**, 134; Ber. **36**, 2762, 4178.

[2]) Ber. **37**, 966.

[3]) Die nicht ohne Mühe ausprobierten Versuchsbedingungen wurden von Herrn Bamberger zunächst mit negativem Resultate wiederholt. Auf eine briefliche Anfrage habe ich die Beschreibung noch weiter detailliert. Um so befremdlicher ist es, daß er, als seine Versuche ihn zu einer anderen Deutung der Ergebnisse führten, sich nicht mehr an mich wendet, sondern direkt behauptet, ich schiene das N-Methyl-

und es könnte demnach die Wasseraufnahme nur auf eine bisher nicht bekannte Zersetzung des Dimethylsulfats zurückzuführen sein, was sehr unwahrscheinlich ist.

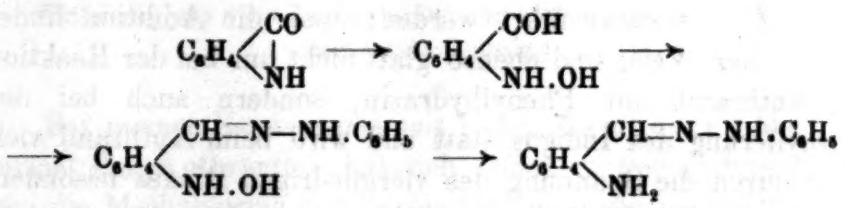
Aus diesem Grunde kann ich nichts anderes annehmen, als daß zunächst Methylierung erfolgt und daß das entstandene N-Methylanthranil im Entstehungszustande Wasserstoff aufnimmt. Letztere Reaktion muß auf eine eigentümliche Reaktionsschwingung des Anthranils, speziell auf die Gruppe —NR—C= zurückgeführt werden; denn die Addition findet in ähnlicher Weise und ebenso glatt nicht nur bei der Reaktion von Anthranil mit Phenylhydrazin, sondern auch bei der Benzoylierung des Indigos statt und wird beim Anthranil vielleicht durch die Spannung des viergliedrigen Ringes besonders begünstigt. Die Methylierung muß also nach meiner Ansicht in folgender Weise formuliert werden:



anthranil überhaupt nicht analysiert zu haben. Daß das der Fall war und ich auch zu hohe Wasserstoffzahlen gefunden habe, war doch wohl selbstverständlich. Da ich aber keine auf eine Formel passende Zahlen erhielt, nahm ich an, daß bei der Fraktionierung der Substanz eine partielle Zersetzung eintrat, was auch auf S. 4186 angedeutet ist. Der Fehler meinerseits ist lediglich auf einen unglücklichen Zufall zurückzuführen. Von den zwei Methylierungsversuchen, welche ich nur mit wenig Material ausführen konnte, lieferte der erste Ansatz in der Hauptsache das Monomethyl-, der andere das Dimethyl-Derivat, was bei den Bambergerschen Resultaten ebenso, aber umgekehrt, der Fall war. Das Methylierungsprodukt des ersten Versuches wurde auf sein Verhalten gegen Bisulfit geprüft, und da die Reaktion hier versagte, der Schlüssel für die Trennung nicht gefunden. Sämtliche von mir beschriebenen Derivate sind, da die Ansätze getrennt verarbeitet wurden, einheitlich und mit den Bambergerschen Angaben übereinstimmend, gehören aber teils der Mono-, teils der Dimethylamidobenzaldehydreihe an. Quecksilberdoppelsalz und Platinsalz sind Monomethyl-, Gold- und Zinndoppelsalz Dimethyl-Derivate. Bemerkt sei noch, daß ich das Quecksilberdoppelsalz nicht umkristallisieren konnte, aber beobachtet habe, daß Petroläther und einige andere Lösungsmittel daraus den Aldehyd extra-

In ähnlicher Weise habe ich auch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anthranil erklärt[1]) und ich halte diese Ansicht noch aufrecht, nachdem Herr Bamberger mir die Belehrung erteilt hat, ich hätte aus der Lektüre der Bamberger-Demuthschen Abhandlung ersehen können, wie die Umwandlung des Anthranils in Amidobenzaldehydhydrazon zu deuten ist.

Unter anderen Versuchsbedingungen kann die Reaktion vielleicht auch in folgender Weise verlaufen:



Die Wasserstoffaddition ist aber hier, ebenso wie bei der Einwirkung des Hydroxylamins, auf die leichte Reduzierbarkeit der Oximidogruppe zurückzuführen.

Den Erörterungen der Gründe, welche zugunsten meiner Formel sprechen, mißt Herr Bamberger „so wenig Bedeutung bei, daß er es sich ersparen kann, auf dieselben einzugehen.“ Dem Leser muß also die Beurteilung überlassen bleiben.[3])

Schließlich war es mir passend erschienen, um die Bamberger-Elgersche Methylverbindung von dem N-Methylanthranil zu unterscheiden, für erstere den Namen Methylanthroxan vorzuschlagen. Herrn Bambergers Entgegnung hierauf, in der er meinen Vorschlag mit der Bermerkung zu

---

hieren und Quecksilberchlorid zurücklassen. Gold- und Platinsalz ließen sich wohl in kleinen Mengen umkristallisieren, bei einem zweiten, mit etwas mehr Material ausgeführten Versuch gelang das nicht mehr.

[1]) Ber. 36, 4183.

[2]) Ber. 36, 2765 (1903).

[3]) In bezug auf Fußnote 5, Seite 971 sei bemerkt, daß Hrn. Bamberger schon vorgehalten worden ist, daß man bei seinem Anthranil Säureempfindlichkeit voraussetzt. Er muß demnach zugeben, daß das Verhalten der Formulierung nicht entspricht, da die Behauptung, daß das im inneren Isoaldoximäther enthaltene fünfgliederige Ringsystem von vorneherein eine besondere Beständigkeit voraussehen läßt, nicht bewiesen ist und auch zur Bambergerschen Interpretation der Anthranilreaktionen nicht stimmt, da er bei allen Umsetzungen die primär erfolgende Aufspaltung dieses vermeintlichen Fünfringes annimmt.

glossieren versucht, „es wäre vielleicht wünschenswert, wenn Herr Heller zukünftig seine terminologischen Reformvorschläge so lange der Öffentlichkeit vorenthält, bis er sie einer sorgfältigen Elementaranalyse unterzogen hat," ist mir sowohl sprachlich, wie sachlich unverständlich. Es ist wohl kaum nötig, zu bemerken, daß in der Literatur eine Verbindung beschrieben ist, welche den Namen Anthroxanaldehyd[1]) führt, somit in naher Beziehung zu der als Methylanthroxan zu bezeichnenden Substanz steht. Jedenfalls wäre es wünschenswert, wenn Herr Bamberger Tatsachen, die in der breitesten Öffentlichkeit bekannt sind, berücksichtigen wollte.

Die Imidogruppe habe ich dann noch durch Einwirkung von Diazoniumsalzen nachzuweisen versucht. Zu dem Zwecke wurde eine wäßrige Suspension von Anthranil mit einer diazotierten salzsauren Anilinlösung und mit essigsaurem Natrium versetzt. Es schieden sich allmählich kristallinische Flocken ab, die sich als 2,4-Benzoldisazophenol erwiesen, während das Anthranil unverändert blieb und wiedergewonnen werden konnte. Dasselbe Resultat ergab sich, als der Versuch mit klar gelöstem alkoholisch wäßrigen Ansatz wiederholt wurde. o-Toluoldiazoniumlösung lieferte in analoger Weise o-Tolyldisazo-o-Kresol. Beide Substanzen sind schon als Zersetzungsprodukte neutraler, bezw. alkalischer Diazoniumlösungen beobachtet worden.[2]) In essigsaurer Lösung bilden sich dieselben glatter und enthalten nur Spuren anderer Substanzen.

Es könnte scheinen, als ob dieses Resultat zugunsten des Bambergerschen Symboles spräche, da man von einer Imidogruppe die Fähigkeit, mit Diazoniumlösungen zu Diazoamidoverbindungen zusammenzutreten, erwarten sollte. Hier gibt nun das Isatin, dessen Reaktionen wegen seiner dem Anthranil ähnlichen Struktur zum Vergleich herangezogen werden können, die gewünschte Erklärung. Als jene Verbindung unter denselben Bedingungen wie diese mit essigsaurer Diazoniumlösung zusammengebracht wurde, erfolgte ebenfalls keine Einwirkung und es konnten nur nach längerem Stehen dieselben Zer-

[1]) Schillinger u. Wleügel, Ber. 16, 2222.

[2]) P. Griess, Ann. Chem. 137, 87; H. Mehner, dies. Journ. [2] 65, 430.

setzungsprodukte der Diazolösung, sowie unverändertes Isatin isoliert werden.

Die Ketongruppe beeinträchtigt also, wie auch bei anderen Unsetzungen, die Reaktionsfähigkeit der Imidogruppe des Anthranils. Hierin muß ein bestimmendes Moment für die abweichenden Reaktionen der Substanz gefunden werden, neben dem Umstand, daß sich der Ring unter Wasseraufnahme in doppelter Weise lösen kann, einmal als Hydroxylaminobenzaldehyd, das andere Mal als Anthranilsäure.

Daß schließlich das Anthranil nicht etwa tautomer reagiert, ergibt sich, wie schon früher angeführt, aus dem Vergleich mit Isatin. Von letzterem ist bekannt, daß es Isomerisation erleiden kann und diese gibt sich bei der Benzoylierung durch starke Harzbildung kund, während Anthranil unter denselben Bedingungen glatt und quantitativ mit Benzoylchlorid reagiert, wobei also von einer erzwungenen Reaktion, wie Herr Bamberger sagt, nicht wohl die Rede sein kann.

Thermochemische Studien;

von

Daniel Lagerlöf.

(Schluß.)

Kapitel 16. Dissoziationswärme des Sauerstoffmoleküls. Hypothese in betreff der Wärmewerte der einfachen Kohlenstoffbindung.

In der vorhergehenden Untersuchung über den Einfluß des Wasserstoffes auf die Verbrennungswärme fanden wir, daß wenn ein Kohlenwasserstoff C_mH_n zwei Wasserstoffatome verliert, dabei nicht die ganze sondern nur die halbe dem Verluste entsprechende Verbrennungsenergie (dem Kohlenwasserstoffe) verloren geht, indem die andere Hälfte der Energie in eine repetierte Bindung übergeht, also bei dem ungesättigten Kohlenwasserstoff C_mH_{n-2} latent wird.

Diese Frage liegt jetzt nahe: Welche Anwendung erfährt diese verschwindende halbe Energie? Muß man annehmen, daß dieselbe unbenutzt frei wird, oder kann man irgend welche Anwendung für dieselbe entdecken? Man gelangt zur folgenden Erklärung:

Ein Kohlenwasserstoff C_mH_n erleidet eine partielle Oxydation durch einen anhydrischen Prozeß, indem zwei seiner an Kohlenstoff gebundener, voneinander isolierter Wasserstoffatome zu einem Molekül Wasser verbrennen. Im Augenblicke der Verbrennung oder, streng genommen, ehe die Verbrennung eintreten kann, muß das Molekül des Sauerstoffes in Atome gespaltet werden. Die dazu erforderliche Energie nennen wir $w_{0.0}$, und die für die Isolierung eines Sauerstoffatomes erforderliche Energie ist also $= {}^1/_2 w_{0.0}$.

Da nun bei der Verbrennung der zwei Wasserstoffatome die halbe Energie, 28,8 Kal., disponibel wird, so liegt am nächsten anzunehmen, daß diese 28,8 Kalorien eben jene Wärmemenge, ${}^1/_2 w_{0.0}$, ausmachen, welche zur Iso-

lierung von einem Atome, der für die Verbrennung erforderlichen Sauerstoffmenge, notwendig ist.

Diese Annahme findet eine kräftige Stütze in der bekannten Tatsache, daß unsymmetrisches Dichlor- und Dibromäthylen schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aufnehmen. So nimmt ein Molekül unsymmetrisches Dibromäthylen, $H_2C:CBr_2$, bei gewöhnlicher Temperatur ein Atom Sauerstoff unter Bildung von Bromacetylbromid, $H_2CBr.COBr$, auf.[1]) Diese spontane Oxydation hängt höchstwahrscheinlich damit zusammen, daß die endothermische doppelte Kohlenstoffbindung ($w_2 = w'_1 + w_r$), die für die Spaltung von $^1/_2$ Mol. Sauerstoff erforderliche Wärmemenge: $w_r = 28{,}8$ Kal. abgibt, während eine gesättigte Verbindung (w'_1) entsteht.

Solange also nicht Gründe gegen eine solche Hypothese sprechen, nehmen wir auf Grund des Gesagten an:

1. Daß die Spaltungswärme des Sauerstoffmoleküls $= 2w_r = 57{,}6$ Kal. ist, und

2. Daß bei der Wegnahme von Wasserstoff aus einem Kohlenstoffmoleküle die Hälfte der weggenommenen Energie für die Dissoziation der zur Verbrennung des Wasserstoffes erforderlichen Anzahl Sauerstoffmoleküle in Anspruch genommen wird, und daß die andere Hälfte in der Form einer oder mehrerer repetierten Bindungen im wasserstoffärmeren Moleküle latent wird.

Beispiel. (Obs.: $fh_c k.V = w_r = 28{,}8$ Kal.).

$fC_2H_6 k.V - 2fh_c k.V = fC_2H_4 k.V$; $1\,w_r$ spaltet $^1/_2\,O_2$, $1\,w_r$ latent in b_2.

$fC_2H_6 k.V - 4fh_c k.V = fC_2H_2 k.V$; $2\,w_r$ spalten 1 Mol. O_2, $2\,w_r$ latent in b_3.

$fC_3H_8 k.V - 2fh_c k.V = fC_3H_4 k.V$; $1\,w_r$ spaltet $^1/_2\,O_2$, $1\,w_r + w_2$ des Propylens $= w_3$ des Allylens.

In diesen Prozessen war die $\Sigma w'_{m-1}$ in dem Kohlenwasserstoffe, von welchem wir ausgingen, schon fertig gebildet. Anders stellt sich die Sache, wenn wir die Kohlenwasserstoffe — auch die gesättigten — aus m-Molekülen Methan, durch die Weg-

[1]) Van't Hoff, Vorlesungen III, S. 135 (1900).

nahme von $(4m - n)$ Wasserstoffatomen, ableiten. Die Ableitung geschieht gemäß der Formel:

$$m.CH_4 - (4m - n)\,h_c = C_m H_n.$$

Der entsprechende thermische Verlauf wird:

$$m.fCH_4\,k.V - (4m - n)\,fh_c\,k.V = fC_m H_n\,k.V.$$

Da nun $(4m - n)$ Wasserstoffatome bei der Verbrennung $(2m - n/2)$ Mol. Wasser bilden, welche Reaktion die Spaltung von $(m - n/4)$ Sauerstoffmolekülen voraussetzt, und da weiterhin die in latenter Form im neugebildeten Moleküle bleibende Energie nach dem Vorhergehenden (siehe das Kapitel betr. der Kohlenstoffbindungen) $= (m + 1 - n/2)\,w_r$ ist, so entsteht hier ein Überschuß an Energie = der weggenommenen Energie − [Spaltungsenergie + latente Energie]

$$= (4m - n)\,w_r - [{}^1/_2\,(4m - n)\,w_r + (m + 1 - n/_2)\,w_r] = (m - 1)\,w_r.$$

Wir haben eine zu hohe Meinung von der Ökonomie der Natur, um glauben zu können, daß diese große Wärmemenge, $(m - 1)\,w_r$, unbenutzt bleibt. Einige Rechnungsversuche werden vielleicht dazu helfen, die Erklärung über deren Verwendung zu finden.

Wir gründen diese Rechnungsversuche auf die obenstehende thermische Formel, bemerken aber, daß, da die Wärmemenge $(m + 1 - n/2)\,w_r$ in latenter Form im neuen Molekül bleibt, die tatsächlich verlorene Energie nur

$$= [(4m - n) - (m + 1 - n/2)]\,w_r = (3m - 1\,n/2)\,w_r$$

ist. Die Formel bekommt dann folgendes Aussehen:

$$m.fCH_4\,k.V - (3m - 1 - n/2)\,w_r = fC_m H_n\,k.V,$$

oder bequemer:

$$fC_m H_n\,k.D = m.fCH_4\,k.V + (n/2 +)\,0{,}29 - (3m - 1 - n/_2)\,w_r.$$

Wir berechnen nach dieser Formel die Verbrennungswärme einiger Kohlenwasserstoffe und vergleichen das Resultat mit der exp. $fk.D$.

Beisp.: $fC_2H_6\,k.D$		$fC_6H_6\,k.D$ (Dipropargyl)	
2.212,4 =	424,8	6.212,4 =	1274,4
+ 5.0,29 = +	1,45	+ 5.0,29 = +	1,45
	+ 426,25		+1275,85
− $2w_r$ = −	57,60	− $14\,w_r$ = −	403,20
	+ 368,65		+ 872,65
− exp. $fk.D$ = −	372,30	− exp. $fk.D$ = −	882,88
Diff. = −	3,65 Kal.	Diff. = −	10,23 Kal.

Bei diesen beiden Berechnungen entsteht ein der $\Sigma w'_{m-1}$ entsprechendes Minus von Energie, nämlich bei dem Äthan von 3,65 Kal. ($\Sigma w'_1 = w'_1$) und bei dem Dipropargyl von 10,23 Kal. ($\Sigma w'_5$).

Einerseits gibt es also einen Überschuß an Energie, $+(m-1)w_r$, von dessen Anwendung wir nicht Rechenschaft ablegen können, und andererseits findet sich ein Mangel an Energie, $\Sigma w'_{m-1}$. Was liegt wohl näher, als anzunehmen, daß der Überschuß den Mangel ersetze? Wir setzen also den disponiblen Vorrat an Energie, $(m-1)w_r$, als Ursache zur Kohlenstoffbindungsenergie, $\Sigma w'_{m-1}$, voraus, indem wir:

$$w'_{m-1} = \frac{w_r}{4m}$$

annehmen. Die bei der Ableitung des Kohlenwasserstoffes C_mH_n aus m-Molekülen CH_4 weggenommene Energie, $(4m-n)w_r$[1]), würde die folgende Anwendung finden:

$(2m - n/2)w_r$ spalten $(m - n/4)$ Sauerstoffmoleküle,
$(m-1)w_r$ erzeugen die $\Sigma w'_{m-1}$,
$(m+1-n/2)w_r$ werden latent in den repetierten Bindungen.

Zusammen: $(4m-n).w_r$ = der weggenommenen Energie.

Es werden folgende Beispiele die Sache näher betrachten:

(Bei *k. V*): $2fCH_4 - 2fh_c = fC_2H_6 . 1w_r$ spaltet $^1/_2$ O_2,
$1w_r$ erzeugt die $\Sigma w'_1$;
„ $2fCH_4 - 4fh_c = fC_2H_4 . 2w_r$ spalten $^2/_2$ O_2,
$1w_r$ erzeugt die $\Sigma w'_1$, $1w_r$ latent in b_2.
„ $2fCH_4 - 6fh_c = fC_2H_2 . 3w_r$ spalten $1^1/_2$ O_2,
$1w_r$ erzeugt die $\Sigma w'_1$, $2w_r$ latent in b_3.
„ $3fCH_4 - 4fh_c = fC_3H_8 . 2w_r$ spalten $^2/_2$ O_2,
$2w_r$ erzeugen $\Sigma w'_2$.
„ $3fCH_4 - 6fh_c = fC_3H_6 . 3w_r$ spalten $1^1/_2$ O_2,
$2w_r$ erzeugen $\Sigma w'_2$, $1w_r$ latent in b_2.
„ $3fCH_4 - 8fh_c = fC_3H_4 . 4w_r$ spalten $^4/_2 . O_2$,
$2w_r$ erzeugen $\Sigma w'_2$, $2w_r$ latent in b_2.
„ $6fCH_4 - 18fh_c = fC_6H_6 . 9w_r$ spalten $4^1/_2$ O_2,
$5w_r$ erzeugen $\Sigma w'_5$, $4w_r$ latent in $2.b_3$.

[1]) w_r wird hier, wie oft in unseren thermochemischen Rcehnungen, als ein bequemes Wärmemaß benutzt, oft ohne Rücksicht auf repetierte Bindungen.

Diese Hypothese,

$$w'_{m-1} = \frac{w_r}{4 \cdot m},$$

setzt also voraus, daß jede einfache Kohlenstoffbindung für ihre Bildung die Wärmequantität $w_r = 28{,}8$ Kal. in Anspruch nimmt. Früher fanden wir, daß der Wärmewert der einfachen Kohlenstoffbindung nicht konstant ist, sondern daß w'_{m-1} mit wachsender normaler Kohlenstoffkette abnimmt. Diese Abnahme stimmt mit dem obenstehenden Ausdrucke, nach welchem w'_{m-1} sich vermindert, wenn m vermehrt wird, überein.

Der Ausdruck: $\frac{w_r}{4\,m}$ bedeutet offenbar, daß sich die Energie w_r auf die sämtlichen Kohlenstoffvalenzen einer Kohlenstoffkette in gleichem Maße verteilt, und diese Verteilung der Energie scheint bei jeder Vergrößerung oder Verminderung der Kohlenstoffkette eine Auflockerung derselben, also eine innere Arbeit vorauszusetzen. Man könnte geneigt sein, an eine Änderung der elektrischen Ladungsenergie bei jeder solchen Auflockerung oder Veränderung der Kohlenstoffkette, an einen Wechsel von positiver zu negativer Ladung und umgekehrt an jeder Bindungsstelle des Kohlenstoffkerns, bezw. an Ausgleichungen zwischen entgegengesetzten Energiemengen, etwa unter Abgabe eines Wärmeüberschusses, zu denken. Man erinnert sich dabei leicht der ungleichen physikalischen Eigenschaften, z. B. der abwechselnd höheren und niedrigeren Schmelzpunkte mehrerer homologen Reihen bei gerader, bezw. ungerader Anzahl der Kohlenstoffatome, was auf eine sonderbar wechselnde Stärke der Affinitätssummen hinweist.

Alles deutet darauf hin, daß eine elektro-chemische Hypothese zur Erklärung der Bildungsweise und der abnehmenden Wärmewerte der einfachen Kohlenstoffbindungen der Umlagerungen in dem Moleküle, der Wanderungen der Wasserstoffatome, der Notwendigkeit der Korrektion ($\mp 1{,}8$) erforderlich ist. Man darf hoffen, daß die Aufstellung einer solchen Hypothese dadurch etwas erleichtert werden wird, daß die numerischen Werte der thermischen Faktoren, mit denen eine solche Hypothese zu rechnen hat — wenigstens teilweise — im voraus bekannt sind.

Die Serie $\Sigma w'_{m-1} = w'_1 + w'_2 + w'_3 + \ldots\ldots + w'_{m-1}$ ist leider mit dem Werte

$$w'_{m-1} = \frac{w_r}{4.m}$$

eine divergente Reihe, welche also nicht summiert werden kann. Indessen ist der Ausdruck $\Sigma w'_{m-1}$ eine sehr bequeme Bezeichnungsweise, und mit einer im voraus summierten Tabelle für w'_{m-1}, für m-Werte von 1 bis 20 ausgerechnet, wird man bei den meisten Rechnungen gut fertig.

Es verdient besonders erwähnt zu werden, daß wir bei der Ableitung oder Wahl des Ausdruckes $\frac{w_r}{4m}$ in den früher abgeleiteten Werten $w'_1 = 3{,}6$ Kal. und $w'_2 = 2{,}55$ Kal. eine gute Stütze hatten. Der letztere Wert wurde nämlich zu 2,4 Kal. abgerundet, und es erwies sich dann, daß:

$$w'_1 = \frac{w_r}{4.2} \text{ und } w'_2 = \frac{w_r}{4.3}$$

war, woraus also analog:

$$w'_{m-1} = \frac{w_r}{4.m}$$

angenommen wurde.

Wir teilen hier die numerischen Werte von w'_{m-1} und der $\Sigma w'_{m-1}$ für m-Werte von 1 bis 20 mit:

m	$w'_{m-1} = \frac{w_r}{4m} = \frac{7{,}2}{m}$	$\Sigma w'_{m-1}$
2	$w'_1 = 3{,}6$ Kal.	3,6 Kal. $= \Sigma w'_1$
3	$w'_2 = 2{,}4$ „	6,0 „ $= \Sigma w'_2$
4	$w'_3 = 1{,}8$ „	7,8 „ $= \Sigma w'_3$
5	$w'_4 = 1{,}44$ „	9,24 „ $= \Sigma w'_4$
6	$w'_5 = 1{,}20$ „	10,44 „ $= \Sigma w'_5$
7	$w'_6 = 1{,}03$ „	11,47 „ $= \Sigma w'_6$
8	$w'_7 = 0{,}90$ „	12,37 „ $= \Sigma w'_7$
9	$w'_8 = 0{,}80$ „	13,17 „ $= \Sigma w'_8$
10	$w'_9 = 0{,}72$ „	13,89 „ $= \Sigma w'_9$
11	$w'_{10} = 0{,}66$ „	14,55 „ $= \Sigma w'_{10}$
12	$w'_{11} = 0{,}60$ „	15,15 „ $= \Sigma w'_{11}$
13	$w'_{12} = 0{,}55$ „	15,70 „ $= \Sigma w'_{12}$
14	$w'_{13} = 0{,}51$ „	16,21 „ $= \Sigma w'_{13}$
15	$w'_{14} = 0{,}48$ „	16,69 „ $= \Sigma w'_{14}$
16	$w'_{15} = 0{,}45$ „	17,14 „ $= \Sigma w'_{15}$
17	$w'_{16} = 0{,}42$ „	17,56 „ $= \Sigma w'_{16}$
18	$w'_{17} = 0{,}40$ „	17,96 „ $= \Sigma w'_{17}$
19	$w'_{18} = 0{,}38$ „	18,34 „ $= \Sigma w'_{18}$
20	$w'_{19} = 0{,}36$ „	18,70 „ $= \Sigma w'_{19}$.

Bei ferner wachsenden m-Werten nimmt offenbar w'_{m-1} verhältnismäßig langsam ab. So ist z. B.:

für $m = 40 : w'_{39} = 0{,}18$ Kal.
„ $m = 60 : w'_{59} = 0{,}12$ „
„ $m = 100 : w'_{99} = 0{,}072$ „
usw.

Wir müssen uns klar machen, daß diese Abnahme des Wärmewertes keineswegs eine Abnahme der Stärke der Bindung, sondern eine festere Bindung bedeutet, weil die Kohlenstoffbindungen endothermischer Natur sind. Wären sie dagegen exothermischer Natur, so würde die Stärke der Bindung in direktem Verhältnis zu deren Wärmewerte stehen und also mit wachsender, normaler Kohlenstoffkette abnehmen.

Führen wir in unsere eben benutzte Rechnungsformel den fehlenden Ausdruck $\Sigma w'_{m-1}$ ein, und berechnen wir noch einmal die Verbrennungswärme des Äthans und des Dipropargyls, so wird das Resultat folgendes (vergl. oben):

Rechnungsformel:

$$f C_m H_n k.D = m.f CH_4 k.V + (n/2 + 2)\,0{,}29 + \Sigma w'_{m-1} - (3m - 1 - n/2)\,w_r$$

$f C_2H_6\,k.D.$			$f C_6H_6$ (Dipropargyl) $k.D.$		
2.212,4 =	424,80	Kal.	6.212,4 =	1274,40	Kal.
+ 5.0,29 = +	1,45	„	+ 5.0,29 = +	1,45	„
$+ \Sigma w'_1$ = +	3,60	„	$+ \Sigma w'_5$ = +	10,44	„
	+ 429,85	Kal.		+ 1286,29	Kal.
$- 2\,w_r$ = −	57,60	„	$- 14\,w_r$ = −	403,20	„
Ber. $fk.D$ =	372,25	Kal.	Ber. $f.k.D$ =	883,09	Kal.
Exp. $fk.D$ =	372,30	„ (B)	Exp. $f.k.D$ =	882,88	„ (Th.)
Exp. f − ber. f = +	0,05	Kal.	Exp. f − ber. f = −	0,21	Kal.

Wie sich aus diesen Rechnungen ergibt und schon im vorhergehenden erwähnt wurde, ist Berthelots exp. $f C_2H_6$ ein ausgezeichneter und Thomsens exp. f-Dipropargyl ein sehr guter Wert.

Die benutzte Rechnungsformel hier oben repräsentiert eine vollkommen anwendbare Form der Verbrennungsgleichung bis auf die Korrektion − 1,8 Kal. für die Olefine und + 1,8 Kal. für die Acetylene, welche Korrektionen hier noch nicht angebracht worden sind, weil dieselben ihre Begründung noch nicht erhalten haben.

Doch ist dieselbe nur für Kohlenwasserstoffe der Fettreihe mit offenen, normalen Kohlenstoffketten anwendbar. Ebenso für isomere Kohlenwasserstoffe, wenn nur deren $\Sigma w'$ numerisch bekannt ist und in die Gleichung anstatt der $\Sigma w'_{m-1}$, welche für normale Kohlenwasserstoffe berechnet worden ist, eingeführt wird.

Kapitel 17. Die verschiedene Bedeutung der berechneten und der reduzierten Verbrennungswärme.

Um das thermochemische Kalkül bequem handhaben und auf kürzestem Wege gewisse thermochemische Ableitungen machen zu können, ist es angemessen, den Begriff: reduzierte Verbrennungswärme in die Berechnung einzuführen und deren Unterschied von der berechneten Verbrennungswärme genau zu definieren. Diese Definition ist sehr einfach. Unter der Benennung: reduzierte Verbrennungswärme verstehen wir die berechnete Verbrennugswärme mit Abzug der Σw_{Vw} und eventueller Korrektion, also:

$$\text{red. } fk.V = \text{ber. } fk.V - [\Sigma w'_{m-1} + (m+1-n/2)w_r + \text{Korr.}(\mp 1{,}8)]$$
$$= m.fC + n.fh_c k.V.$$

Aus dem Ausdrucke: red. $fk.V = m.fC + n.fh_c k.V$ folgt, daß die red. $fk.V$ nur von der Anzahl Kohlen- und Wasserstoffatome, nicht aber von der Art und den numerischen Werten der Kohlenstoffbindungen abhängig ist, und daß also die reduzierten Verbrennungswärmen bei $k.V$ sämtlicher Kohlenwasserstoffe unter sich direkt vergleichbar sind.

Dieser letzte Umstand tritt noch deutlicher hervor, wenn wir in die Gleichung:

$$\text{red. } fC_mH_n k.V = m.fC + n.fh_c k.V$$

die Werte: $fC = 27.w'_1$ und $fh_c k.V = w_r = 8\ w'_1$ einführen. Wir erhalten dann:

$$\text{red. } fC_mH_n k.V = (27m + 8n).w'_1,$$

aus welcher Gleichung hervorgeht, daß alle red. $f.k.V$ Multipeln der kalorischen Grundzahl 3,6 Kal. sind.

Die Begriffe: red. $fk.V$ und ber. $fk.V$ sind also durch die thermische Summe: $\Sigma w'_{m-1} + (m+1-n/2)w_r + \text{Korr.}(\mp 1{,}8)$ bestimmt unterschieden. Daraus folgt aber, daß für solche

Kohlenwasserstoffe oder Gruppen, welche keine Kohlenstoffbindungen oder Korrektionen haben (z. B. CH_4, CH_2), dieser Unterschied wegfällt, und daß man für solche Verbindungen:

$$\text{red. } fk.V = \text{ber. } fk.V$$

erhält. Die Ausdrücke red. $f.CH_2$ und ber. $f.CH_2$ haben also dieselbe Bedeutung, und wir notieren also:

$$\text{red. } fCH_2k.V = \text{ber. } fCH_2k.V = fC + 2fh_ck.V.$$

Kapitel 18. Einfluß der Homologie auf die Verbrennungswärme. Die exp. Differenz, fCH_2, nicht konstant in einer homologen Reihe. Zunehmende Affinität exp. $(C, H_2)_{m-1}$ mit wachsender Kohlenstoffkette.

Im Kapitel 15: „Einfluß des Wasserstoffes auf die Verbrennungswärme", zeigten wir, daß:

$$\text{Exp. } fCH_2k.V = fc + fh_ck.V$$

ist. Aber

$$fc \text{ ist} = fC + w_2^{Vw} = fC + fh_ck.V + w'_1,$$

$$\text{da } w_2 = w_r + w'_1 \text{ und } w_r = fh_ck.V$$

ist. Also:

$$\text{exp. } fCH_2k.V = fC + 2fh_ck.V + w'_1 = \text{red. } fCH_2k.V + w'_1.$$

Man erhält also (vergl. Kapitel 17):

$$\text{exp. } fCH_2k.V = \text{ber. } fCH_2k.V + w'_1.$$

Wenn man aber dieselbe Ableitung mit Hilfe der Verbrennungsgleichung macht, so hat man:

$$\text{Exp. } fC_mH_nk.V = m.fC + n.fh_ck.V + \Sigma w'_{m-1} + (m + 1 - n/2)w_r$$

und analog:

$$\text{Exp. } fC_{m-1}H_{n-2}k.V = (m-1)fC + (n-2)fh_ck.V + \Sigma w'_{m-2} + (m - n/2 + 1)w_r.$$

Also:

$$\text{exp. } f(CH_2)^m_{m-1}k.V = fC + 2fh_ck.V + w'_{m-1}.$$

Aber $fC + 2fh_ck.V$ ist = ber. $fCH_2k.V$ (vergl. Kap. 17).

Also:

$$\text{Exp. } f(CH_2)^m_{m-1}k.V = \text{ber. } fCH_2k.V + w'_{m-1}.$$

Hier oben wurde abgeleitet:

$$\text{Exp. } fCH_2k.V = \text{ber. } fCH_2k.V + w'_1.$$

Der Widerspruch zwischen diesen beiden Ausdrücken ist nur scheinbar, weil, für $m = 2$, Exp. $f(CH_2)^m_{m-1}k.V =$ exp.

$f CH_2 k . V$[1]) und $w'_{m-1} = w'_1$ wird, und also der zuerst abgeleitete Ausdruck als ein spezieller Fall des letzteren betrachtet werden kann. Wir notieren also als den allgemeinen, der Tatsache entsprechenden, Ausdruck:

$$\text{exp. } f(CH_2)^m_{m-1} k . V = \text{ber. } f CH_2 k . V + w'_{m-1}.$$

Da nun ber. $f CH_2 k . V = fC + 2 fh'_c k . V = \text{Konst.}$ ist, so folgt:

$$\text{exp. } f(CH_2)^m_{m-1} k . V = \text{Konst.} + w'_{m-1},$$

oder mit Worten ausgedrückt:

Die Differenz zwischen der Verbrennungswärme zweier aufeinanderfolgender homologer Kohlenwasserstoffe der Fettreihe mit offenen Kohlenstoffketten ist **nicht konstant, sondern nimmt mit dem Wärmewert der einfachen Kohlenstoffbindung für jedes** neue **Kohlenstoffatom oder Gruppe** CH_2 **der normalen Kohlenstoffkette ab.**

Früher leiteten wir (im Kapitel 12) die Gleichung ab:

$$w'_{m-1} + (C, H_2)^m_{m-1} k . V = {}^1/_2 (C, H_4) k . V = \text{Konst.}$$

Diese Gleichung steht in voller Übereinstimmung mit dem Obenstehenden und drückt den schon früher ausgesprochenen Satz aus:

Die molekulare Bildungswärme der exp. Diff. $(CH_2)^m_{m-1} k . V$ **ist nicht konstant innerhalb einer homologen Reihe, sondern nimmt, je nachdem der Wärmewert der einfachen Kohlenstoffbindung abnimmt,** für **jedes neue Kohlenstoffatom oder Gruppe** CH_2 **der normalen Kohlenstoffkette zu.**

Zwischen exp. $f(CH_2)^m_{m-1} k . V$ und exp. $(C, H_2)^m_{m-1} k . V$ besteht die Beziehung:

$$\text{exp. } f(CH_2)^m_{m-1} k . V = fC + (H_2, O) k . V - \text{exp. } (C, H_2)^m_{m-1} k . V,$$

also: exp. $f(CH_2)^m_{m-1} k . V$ + exp. $(C, H_2)^m_{m-1} k . V = 97{,}2 + 68{,}4 = 165{,}6 = k$ (Konst.).

Aber exp. $f(CH_2)^m_{m-1} k . V$ war (siehe oben) = ber. $f CH_2 k . V + w'_{m-1} = 154{,}8 + w'_{m-1}$.

---

[1]) Eigentlich exp. $f(CH_2)^2_1 k . V$.

Also: exp. $(C, H_2)^m_{m-1} k.V = k - 154{,}8 - w'_{m-1}$
$= 10{,}8 - w'_{m-1}$ (= ber. $(C, H_2) k.V - w'_{m-1}$).

Man hat also:

für $m = 2$: exp. $f(CH_2)_1{}^2 k.V$ (Max.) $= 154{,}8 + w'_1 = 158{,}4$ Kal.
für $m = 2$: exp. $(C, H_2)_1{}^2 k.V$ (Min.) $= 10{,}8 - w'_1 = 7{,}2$ Kal.

Sa.: exp. $f(CH_2)_1{}^2 k.V$ + exp $(C, H_2)_1{}^2 k.V = 165{,}6$ Kal. $= 165{,}6$ Kal.,

wie oben für die allgemeine Gleichung schon gefunden wurde.

Auf Grund obenstehender Gleichungen können wir leicht — mit Hilfe der Tabelle für w'_{m-1} — die Abnahme der richtigen[1]) Differenz $f(CH_2)^m_{m-1} k.V$ und die Zunahme der richtigen[1]) Bildungswärme $(C, H_2)^m_{m-1} k.V$ bei wachsender normaler Kohlenstoffkette veranschaulichen. Wir rechnen also die richtigen $f(CH_2)^m_{m-1} k.V$ und die richtigen $(C, H_2)^m_{m-1} k.V$ für m-Werte von 1 bis 20 aus und stellen die Resultate in die untenstehende Tabelle, deren erste Kolumne verkürzte Bezeichnungen enthält, zusammen. So bedeutet z. B. die Bezeichnung 3/2: die richtige $f(CH_2)_2{}^3 k.V = f C_3 H_n k.V$
$- f C_2 H_{n-2} k.V$, = ber. $f CH_2 k.V + w'_2$.

Tabelle, die richtigen Werte der Differenzen $f(CH_2)^m_{m-1} k.V$ und der Bildungswärmen $(C, H_2)^m_{m-1} k.V$ bei normalen Kohlenstoffketten der Fettreihe enthaltend.

Ber. $f CH_2 k.V + w'_{m-1}$ = der richt. $f(CH_2)^m_{m-1} k.V$		Konst. = $fC + (H_2, O) k.V$	Die richt. $(C, H_2)^m_{m-1} k.V$ = ber. $(C, H_2) k.V - w'_{m-1}$
2/1	154,8 + 3,6 = 158,4	165,6	7,2 = 10,8 — 3,6
3/2	154,8 + 2,4 = 157,2	165,6	8,4 = 10,8 — 2,4
4/3	154,8 + 1,8 = 156,6	165,6	9,0 = 10,8 — 1,8
5/4	154,8 + 1,44 = 156,24	165,6	9,36 = 10,8 — 1,44
6/5	154,8 + 1,20 = 156,00	165,6	9,60 = 10,8 — 1,20
7/6	154,8 + 1,03 = 155,83	165,6	9,77 = 10,8 — 1,03
8/7	154,8 + 0,90 = 155,70	165,6	9,90 = 10,8 — 0,90
9/8	154,8 + 0,80 = 155,60	165,6	10,00 = 10,8 — 0,80
10/9	154,8 + 0,72 = 155,52	165,6	10,08 = 10,8 — 0,72
11/10	154,8 + 0,66 = 155,46	165,6	10,14 = 10,8 — 0,66
12/11	154,8 + 0,60 = 155,40	165,6	10,20 = 10,8 — 0,60
13/12	154,8 + 0,55 = 155,35	165,6	10,25 = 10,8 — 0,55
14/13	154,8 + 0,51 = 155,31	165,6	10,29 = 10,8 — 0,51

[1]) Die experimentellen Resultate sind selbstverständlich nur annähernd richtig.

Ber. $f CH_2\, k.V + w'_{m-1}$ = der richt. $f(CH_2)^m_{m-1}\, k.V$	Konst. = $fC + (H_2, O)k.V$	Die richt. $(C,H_2)^m_{m-1}\, k.V$ = ber. $(C,H_2)\, k.V - w'_{m-1}$
15/14 154,8 + 0,48 = 155,28	165,6	10,32 = 10,8 — 0,48
16/15 154,8 + 0,45 = 155,25	165,6	10,35 = 10,8 — 0,45
17/16 154,8 + 0,42 = 155,22	165,6	10,38 = 10,8 — 0,42
18/17 154,8 + 0,40 = 155,20	165,6	10,40 = 10,8 — 0,40
19/18 154,8 + 0,38 = 155,18	165,6	10,42 = 10,8 — 0,38
20/19 154,8 + 0,36 = 155,16	165,6	10,44 = 10,8 — 0,36

Die richtige $f(CH_2)^m_{m-1}\, k.V$ nimmt also vom Maximalwert 158,4 Kal. mit wachsender, normaler Kohlenstoffkette ab und nähert sich immerfort — erreicht ihn aber niemals — dem Grenzwerte 154,8 Kal. (w'_{m-1} = Null entsprechend).

Die richtige $(C,H_2)^m_{m-1}\, k.V$ dagegen nimmt vom Minimalwert 7,2 Kal. zu und nähert sich beständig — erreicht ihn aber niemals — dem Grenzwerte: 10,8 Kal. (w'_{m-1} = Null entsprechend).

Der Vergleichung halber fügen wir die tatsächlichen exp. $f(CH_2)^m_{m-1}\, k.V$ nach Berthelots experimentellen Bestimmungen hinzu:

Die exp. Diff. $f(CH_2)^m_{m-1}\, k.V$ laut Berthelots experimentellen Bestimmungen.

Der exp. Fehler. Kal.	Exp. $f C_m H_n\, k.V$ = exp. $f C_m H_n\, k.D - (n/2+2)\,0{,}29$	Diff. = Exp. $f(C_m H_n)^m_{m-1}\, k.V$	Die richtige Diff. $f(CH_2)^m_{m-1}\, k.V$
— 0,14	Exp. $f C_3 H_8\, k.V = 528{,}4 - 6.0{,}29$		
+ 0,05	Exp. $f C_2 H_6\, k.V = 372{,}3 - 5.0{,}29$	156,1 — 0,29 = 155,81	(157,2) 156,0
— 0,06	Exp. $f CH_4\, k.V = 213{,}5 - 4.0{,}29$	158,8 — 0,29 = 158,51	158,4
+ 0,45	Exp. $f C_3 H_6\, k.V = 499{,}3 - 5.0{,}29$		
— 0,26	Exp. $f C_2 H_4\, k.V = 341{,}1 - 4.0{,}29$	158,2 — 0,29 = 157,91	157,2
— 0,36	Exp. $f C_6 H_4\, k.V = 473{,}0 - 4.0{,}29$		
— 0,17	Exp. $f C_2 H_2\, k.V = 315{,}7 - 3.0{,}29$	157,3 — 0,29 = 157,01	157,2

In der Kolumne links oben sind die exp. Fehler[1]) angegeben. Die richtigen Werte der Kolumne rechts sind aus der vorhergehenden Tabelle entnommen. Der exp. Fehler

[1]) Die exp. Fehler sind hier — etwas verfrüht — als bekannt vorausgesetzt.

— 0,14 Kal. für *f*-Propan bedeutet, daß exp. *f*-Propan einen um 0,14 Kal. niedrigeren numerischen Wert als ber. *f*-Propan hat, und die Korrektion für den Fehler wird durch Hinzuaddieren zur exp. *f*-Propan der entgegengesetzten Quantität: + 0,14 Kal. gemacht. Denkt man sich nun die entsprechende Korrektion an sämtliche exp. *f* angebracht, so erhalten die Differenzen folgende Werte (vergl. oben):

155,81 + 0,14 — (— 0,05) = 156,0 = dem richtigen Werte
158,51 — 0,05 — (+ 0,06) = 158,4 = „ „ „
157,91 — 0,45 — (+ 0,26) = 157,2 = „ „ „
157,01 + 0,36 — (+ 0,17) = 157,2 = „ „ „

Daß der richtige Wert der Differenz $f C_3 H_8 k \,.\, V - f C_2 H_6 k.V$ nur = 156,0 Kal. anstatt = 157,2 Kal. (3/2, vergl. oben) wird, ist Folge davon, daß die $\Sigma w'_2$ des Propans, wie früher gesagt wurde, $= 2.w'_2 = 4{,}8$ Kal. anstatt $= w'_1 + w'_2 =$ 6,0 Kal. ist.

Kapitel 19. Die experimentellen Resultate mittels der halbwahren Bildungswärme geprüft. Korrektion für die Olefin- und die Acetylenreihe, sowie Kohlenstoffbindungs-Korrektion. Korrigierte experimentelle und richtige Bildungswärme.

Bei der Berechnung der Verbrennungswärme nach der oben abgeleiteten Gleichung:

$$f C_m H_n k.D = m.fC + n.fh_c k.V + (n/2 + 2)\,0{,}29 + \Sigma w'_{m-1} + (m + 1 - n/2)\,w_r$$

hat es sich in Vergleichung mit der exp. $fk.D$ immer gezeigt, daß für gewisse Reihen eine Korrektion erforderlich ist, nämlich für Äthylen, Propylen und Trimethylen, d. h. für die Olefinreihe[1]): — 1,8 Kal., und für Acetylen und Allylen, d. h. für die Acetylenreihe: + 1,8 Kal. Diese Korrektionen sind — streng genommen — vorläufig nur empirischer Natur, obgleich bei der Feststellung der numerischen Werte: ∓ 1,8 gewisse theoretische Gesichtspunkte doch Einfluß ausgeübt haben.

Bei einer Prüfung der halbwahren Bildungswärme

[1]) Das Trimethylen gehört nur der Formel oder Zusammensetzung nach zur Olefinreihe.

aber, welche im Vorhergehenden, bei unserer Kritik von Thomsens Ableitungen, als für isologe Kohlenwasserstoffe derselben Klasse identisch erwiesen wurde, kam es uns lange unverständlich vor, daß die halbwahre Bildungswärme des Allylens, in Vergleichung mit derjenigen des Methans, keine solche Abweichung wie die des Äthylens (wenn auch in entgegengesetzter Richtung) zeigte. Dieses schien anzudeuten, daß das Allylen bei Berechnung der Verbrennungswärme die oben genannte Korrektion, welche sich für das Acetylen und auch — obgleich mit entgegengesetztem Vorzeichen — für das Äthylen, das Propylen und das Trimethylen als erforderlich erwiesen hatte, nicht nötig hätte. Verständlicher wird die Sache, wenn wir die aus der Tabelle II entnommenen Berthelotschen Werte der halbwahren Bildungswärme betrachten. Wir haben:

	exp. $(c_m, H_n)\ k.V$
für CH_4	54,06 Kal.
„ C_2H_4	56,06 „
„ C_3H_4	53,76 „
„ C_2H_6	93,55 „
„ C_3H_6	96,15 „
„ C_6H_6 (Dipropargyl)	101,37 „ (Th.).

Wie wir finden, ist die halbwahre Bildungswärme (c_2, H_4) des Äthylens um 2 Kal. höher als die halbwahre (c, H_4) des Methans, was auf die Notwendigkeit der Olefinkorrektion — 1,8 Kal. hinweist, und ebenso ist die (c_3, H_6) des Propylens höher als die (c_2, H_6) des Äthans. Man würde bei solchem Verhalten vermuten, daß die (c_3, H_4) des Allylens um ungefähr 1,8 Kal. niedriger als die (c, H_4) des Methans, also etwa 52,2 Kal. sein würde, findet aber in der Tat die (c_3, H_4) = 53,76 Kal., also der halbwahren Bildungswärme des Methans beinahe gleich.

Ebenso sollte man, da das Dipropargyl keine solche Korrektion wie die Acetylene haben soll, und da dessen ber. f mit dessen exp. f gut übereinstimmt, erwarten, daß dessen halbwahre Bildungswärme gute Übereinstimmung mit der halbwahren Bildungswärme des Äthans zeigen werde. Man findet indessen die (c_6, H_6) des Dipropargyls = 101,37 Kal., während die (c_2, H_6) des Äthans = 93,55 Kal. ist.

Die Ursache dieser Widersprüche entdecken wir bald, wenn wir die Theorie zur Hilfe nehmen und die analytischen Ausdrücke für die halbwahre Bildungswärme vergleichen.

Ausgehend, wie gewöhnlich, von unserer ursprünglichen Annahme:

$$(C_m, H_n)\, k.V = n \,.\, {}^1/_4\, (C, H_4)\, k.V - \Sigma w_{V_W}$$

und uns erinnernd, daß:

$$\Sigma w = \Sigma w'_{m-1} + (m + 1 - n/2)\, w_r$$

ist, haben wir (bei $k.V$):

$$(c_m, H_n) = m \,.\, w_{c.c} + n \,.\, {}^1/_4\, (C, H_4) - \Sigma w'_{m-1} - (m + 1 - n/2)\, w_r$$

und analog:

$$(c_{m-p}, H_n) = (m-p)\, w_{c.c} + n \,.\, {}^1/_4 (C, H_4) - \Sigma w'_{m-p-1} - (m-p+1-n/2) w_r.$$

Also:

$$(c_m, H_n) - (c_{m-p}, H_n) = p \,.\, w_{c.c} - (\Sigma w'_{m-1} - \Sigma w'_{m-p-1}) - p \,.\, w_r.$$

Aber

$$p.(w_{c.c} - w_r) \text{ ist } = p(w_2 - w_r) = p \,.\, w',$$

und

$$p \text{ kann } = (m-1) + p - (m-1) = (m-1) - (m-p-1)$$

geschrieben werden.

Also bekommt man:

$$(c_m, H_n) - (c_{m-p}, H_n) = (m-1)\, w'_1 - (m-p-1)\, w'_1 - \Sigma w'_{m-1} + \Sigma w'_{m-p-1},$$

oder:

$$(c_m, H_n) - [(m-1)\, w'_1 - \Sigma w'_{m-1}] = (c_{m-p}, H_n) - [(m-p-1) w'_1 - \Sigma w'_{m-p-1}].$$

Die letzte Gleichung zeigt uns deutlich die Ursache, weshalb die halbwahre (c_m, H_n) der halbwahren (c_{m-p}, H_n) nicht gleich ist. Damit Gleichheit — bis auf die experimentellen Fehler — entstehen könne, muß die Korrektion: $-[(m-1)w'_1 - \Sigma w'_{m-1}]$ an der experimentellen (c_m, H_n), bezw. die Korrektion: $-[(m-p-1)\, w'_1 - \Sigma w'_{m-p-1}]$ an der exp. $(c_{m-p-1}\, H_n)$ angebracht werden.

Diese Korrektion nennen wir: Die Korrektion an konstanten einfachen Bindungen oder kurz die Kohlenbindungs-Korrektion, und deren Notwendigkeit ist offenbar eine Folge davon, daß die Wärmewerte der einfachen Kohlenstoffbindungen nicht konstant sind, sondern bei wachsender, normaler Kohlenstoffkette abnehmen.

Bringen wir also an der exp. $(c_m, H_n)\, k.V$ die Kohlenbindungs-Korrektion an: $-[(m-1)\, w'_1 - \Sigma w'_{m-1}]$ so wird

das Resultat das folgende (vergl. die Tabelle für w'_{m-1} und $\Sigma w'_{m-1}$):

Exp. $(c_m, H_n)\, k.V$	$-[(m-1)\,w'_1 - \Sigma w'_{m-1}]$	= Korr.[1]) $(c_m, H_n)\, k.V$
für CH_4	54,06 Kal. $-(\pm 0)$	= 54,06 Kal.
„ C_2H_4	56,06 „ $-(3{,}6-3{,}6)$	= 56,06 „
„ C_3H_4	53,76 „ $-(7{,}2-6{,}0)$	= 52,56 „
„ C_2H_6	93,55 „ $-(3{,}6-3{,}6)$	= 93,55 „
„ C_3H_6	96,15 „ $-(7{,}2-6{,}0)$	= 94,95 „
„ C_6H_6 (Dipropargyl, Th.)	101,37 „ $-(18{,}0-10{,}44)$	= 93,81 „

Wären nun keine weiteren Korrektionen erforderlich, so würden die in solcher Weise korrigierten (c_m, H_n) die richtigen Affinitätssummen (c_m, H_n)[2]), bis auf die unvermeidlichen experimentellen Fehler, repräsentieren und also für isologe (c_m, H_n) beinahe gleich sein.

Ein Blick auf die Zahlenwerte der letzten Kolumne zeigt aber, daß große Differenzen zwischen isologen (c_m, H_n), welche weitere Korrektionen nötig machen, noch vorhanden sind.

So z. B. weisen korr. (c_2, H_4) — korr. $(c_3, H_4) = 56{,}06 - 52{,}56 = +3{,}5$ Kal., auf die fehlenden Korrektionen: $-1{,}8$ Kal. für das Äthylen und $+1{,}8$ Kal. für das Allylen hin, indem die Differenz dem Unterschiede $+1{,}8 - (-1{,}8) = +3{,}6$ Kal. ungefähr entspricht. Ebenso ist korr. (c_3, H_6) — korr. $(c_2, H_6) = 94{,}95 - 93{,}55 = +1{,}4$ Kal.; auch dieser Unterschied weist auf eine fehlende Korrektion: $-1{,}8$ Kal. für das Propylen hin.

Wird also die Olefin- bezw. die Acetylen-Korrektion neben und gleichzeitig mit der Kohlenbindungs-Korrektion angebracht, so geschieht die Korrektion der exp. (c_m, H_n) gemäß folgender Formel:

$$\text{Exp. } (c_m, H_n) + 1{,}8\,(-1)^{\substack{m+1-n/2 \\ 2m+2>n\geqq 2m-2}} - [(m-1)\,w'_1 - \Sigma w'_{m-1}] = \text{Korr. exp. } (c_m, H_n).$$

Das zweite Glied dieser Formel, welches den Korrektionen $-1{,}8$ Kal. für die Olefine und $+1{,}8$ Kal. für die Acetylene gleichbedeutend ist, ersetzen wir in den meisten Rechnungen durch den bequemeren Ausdruck: Korr. $(\mp 1{,}8)$.

---

[1]) Lies: Korrigierte.

[2]) Nicht zu verwechseln mit den Affinitätssummen (c_m, h_n).

Oben wurde die Kohlenstoffbindungs-Korrektion bei isologen Kohlenwasserstoffen mit 4 bezw. 6 Wasserstoffatomen angebracht und jetzt soll für dieselben Kohlenwasserstoffe die noch fehlende Olefin- und Acetylenkorrektion: $(\mp 1{,}8)$ Kal. vorgenommen werden. Der Vollständigkeit halber bringen wir außerdem, gemäß der obenstehenden Formel, sowohl die Kohlenbindungs-Korrektion als die Korr. $(\mp 1{,}8)$ Kal. auch für die halbwahre Bildungswärme des Acetylens und des Propans an, bemerken aber, daß die $\Sigma w'_2$ des Propans, nach früherer Auseinandersetzung, nicht $= w'_1 + w'_2 = 6{,}0$ Kal., sondern $= 2w'_2 = 4{,}8$ Kal. ist. Wir stellen hier unten die sämtlichen, in dieser Weise auf Berthelots exp. $(c_m, H_n)\,k.V$ angebrachten Korrektionen, sowie die korrigierten $(c_m, H_n)\,k.V$ zusammen:

Exp. $(c_m, H_n\ k.V$ + Korr. $(\mp 1{,}8) - [(m-1)\,(w'_1 - \Sigma w'_{m-1}]$
$= \text{korr.}\ (c_m, H_n)\,k.V.$

für	CH_4	54,06	$-(\pm 0)$	$=$ 54,06	Kal.
„	C_2H_4	56,06	$-1{,}8 - (3{,}6 - 3{,}6)$	$=$ 54,26	„
„	C_3H_4	53,76	$+1{,}8 - (7{,}2 - 6{,}0)$	$=$ 54,36	„
„	C_2H_6	93,55	$-(3{,}6 - 3{,}6)$	$=$ 93,55	„
„	C_3H_6	96,15	$-1{,}8 - (7{,}2 - 6{,}0)$	$=$ 93,15	„
„	C_6H_6	101,37	$-(18{,}0 - 10{,}44)$	$=$ 93,81	„
„	C_2H_2	12,77	$+1{,}8 - (3{,}6 - 3{,}6)$	$=$ 14,57	„
„	C_3H_3	135,74	$-(7{,}2 - 4{,}8$ [1])	$=$ 133,34	„ .

Die sämtlichen, in solcher Weise korrigierten (c_m, H_n) stellen[2]) die richtigen Affinitätssummen $(c_m, H_n)\,k.V$ vor, bis auf die exp. Fehler, und mit Kenntnis von Berthelots in der Regel sehr guten, nach der Explosionsmethode ausgeführten exp. Bestimmungen dürfen wir erwarten, daß die richtigen (c_m, H_n) beinahe dieselben Zahlenwerte wie die korrigierten exp. (c_m, H_n) haben werden. Unter Benutzung der korr. (c_m, H_n) werden wir deshalb die richtigen (c_m, H_n) herleiten, indem wir uns derselben bequemen Methode bedienen, welche bei der Ableitung der kalorischen Fundamentalkonstanten zur Anwendung kam, und deren Anwendung auf die entdeckten multiplen Zahlenbeziehungen zwischen den

---

[1]) Vergl. oben: $2w'_2$ anstatt $w'_1 + w'_2$.

[2]) Unter Voraussetzung, daß unsere Hypothese: $w'_{m-1} = \frac{w_r}{4\,m}$ der Wahrheit entspricht.

Kalorienkonstanten begründet war. Die richtigen A. s. $(c_m, H_n)k.V$ müssen gleichwie die Kalorienkonstanten Multipeln der kalorischen Grundzahl 3,6 sein und haben also eine Stelle (Null wird als Dezimale betrachtet).

Wir wählen einige Beispiele. Die Korr. $(c_2, H_4)k.V = 54{,}26$ Kal. entspricht offenbar der richtigen A. s. $(c_2, H_4) = 54{,}0$ Kal., weil $5 + 4 + 0 = 9$ und die Zahl 40 durch 4 gerade teilbar ist. Die Korr. $(c_6, H_6) = 93{,}81$ Kal. bei $k.V$ entspricht der richtigen $(c_6, H_6) = 93{,}6$ Kal., weil $9 + 3 + 6 = 2.9$ und die Zahl 36 durch 4 gerade teilbar ist usw. Wir stellen hier unten die im Vorhergehenden berechneten korr. $(c_m, H_n)k.V$ neben den entsprechenden richtigen $(c_m, H_n)k.V$, aus der Multipelnregel abgeleitet, zusammen:

Korr. (c_3, H_8) =	133,34 Kal.	Richtige Affinitätssumme		(c_3, H_4) =	133,2 Kal.	Differenz
„ (c_2, H_8) =	93,55 „	„	„	(c_2, H_8) =	93,6 „	39,6 Kal.
„ (c_3, H_6) =	93,15 „	„	„	(c_3, H_6) =	93,6 „	
„ (c_6, H_6) =	93,81[1]) „	„	„	(c_6, H_6) =	93,6 „	
„ (c, H_4) =	54,06 „	„	„	(c, H_4) =	54,0 „	39,6 Kal.
„ (c_2, H_4) =	54,26 „	„	„	(c_2, H_4) =	54,0 „	
„ (c_3, H_4) =	54,36 „	„	„	(c_3, H_4) =	54,0 „	
„ (c_2, H_2) =	14,57 „	„	„	(c_2, H_2) =	14,4 „	39,6 Kal.

Aus der Differenz: richtige $(c_m, H_n)k.V$ — korr. $(c_m, H_n)k.V$ ersieht man genau, um wie viel jede exp. $fk.D$ zu hoch oder zu niedrig ist. Wenn die Differenz a Kal. beträgt, so ist die entsprechende exp. Verbrennungswärme um a Kal. zu hoch, wenn $a > 0$, um a Kal. zu niedrig, wenn $a < 0$ ist.

Wir leiten leicht eine Formel zur Berechnung der richtigen (c_m, H_n) ab. Da die Differenz, H_2 entsprechend, = 39,6 Kal. ist, werden offenbar die richtigen $(c_m, H_n) = 14{,}4 + 39{,}6\,(n/2 - 1)$ $= (5{,}5\,n - 7)\,3{,}6$ Kal.

Wir leiteten oben die Gleichung ab:

$$\text{Korr. } (c_m, H_n) = \text{exp. } (c_m, H_n) + \text{Korr. } (\mp 1{,}8) - [(m-1)\,w'_1 - \Sigma w'_{m-1}].$$

Diese Gleichung setzt voraus, daß die exp. (c_m, H_n) im voraus ausgerechnet worden sind. Wenn dieses nicht der Fall ist, so müssen dieselben zuerst ausgerechnet werden, und

---

[1]) Dipropargyl, f von Thomsen.

wir werden deshalb eine Formel ableiten, mit welcher man eher zum Ziele kommt.

Uns erinnernd, daß $fc = 36\,w'_1$ und $(H_2, O)\,k.V = 19\,w'_1$ ist, führen wir in die obenstehende Gleichung den Ausdruck:

$$\text{exp.}\,(c_m, H_n)\,k.V = m.fc + n/2\,(H_2, O) + (n/2+2)\,0{,}29 - \text{exp.}\,f\,C_m H_n k.D$$
$$= 36\,m.w'_1 + 9{,}5.n.w'_1 + (n/2+2)\,0{,}29 - \text{exp.}\,f\,C_m H_n\,k.D$$

ein und erhalten somit:

$$\text{Korr.}\,(c_m, H_n) = (35m + 9{,}5n + 1)3{,}6 + (n/2+2)0{,}29 + \Sigma w'_{m-1} + \text{Korr.}\,(\mp 1{,}8) - \text{exp.}\,f\,C_m H_n\,k.D,$$

mittels welcher Formel die Korr. (c_m, H_n) also direkt aus der experimentellen Verbrennungswärme erhalten wird.

$$\text{Der exp. Fehler } a = \text{die richtige } (c_m, H_n) - \text{korr. } (c_m, H_n) = (5{,}5\,n - 7)\,3{,}6 - (35m + 9{,}5n + 1)3{,}6 - (n/2+2)0{,}29 - \Sigma w'_{m-1} - \text{Korr.}\,(\mp 1{,}8) + f\,C_m H_n\,k.D,$$

oder, nach gehöriger Reduktion:

$$\text{Der exp. Fehler } a = \text{exp.}\,f\,C_m H_n\,k.D - [(35m + 4n + 8)3{,}6 + (n/2+2)\,0{,}29 + \Sigma w'_{m-1} + \text{Korr.}\,(\mp 1{,}8)].$$

Beisp. a) Suche die korr. halbwahre Bildungswärme des Propylens nach Berthelots exp. Bestimmung, und b) zeige zugleich, um wie vieles Berthelots exp. $fk.D$ vom richtigen Werte abweicht! $(m = 3,\ n = 6)$.

a) Korr. $(c_3, H_6) = (35.3 + 9{,}5.6 + 1)\,3{,}6 + 5.0{,}29 + 6{,}0$ [1]) $- 1{,}8 - 499{,}3$ [2]) $= + 93{,}15$ Kal.

b) 1. Hat man, wie hier, die korr. (c_3, H_6) ausgerechnet, so ist es — um den exp. Fehler zu ermitteln — am bequemsten, die richtige $(c_3, H_6) = (5{,}5.6 - 7)\,3{,}6 = 93{,}6$ Kal. auszurechnen und darnach die Gleichung:

Der exp. Fehler = die richtige (c_m, H_n) — Korr. $(c_m, H_n) = 93{,}6 - 93{,}15 = + 0{,}45$ Kal. zu benutzen.

2. Wäre dagegen die Korr. (c_3, H_6) nicht im voraus ausgerechnet, so würde man durch Einführung in die oben abgeleitete Formel von $m = 3$, $n = 6$ und exp. $fk.D = 499{,}3$ erhalten.

Der exp. Fehler $= 499{,}3 - [(35.3 + 4.6 + 8)\,3{,}6 + 5.0{,}29 + 6 - 1{,}8] = + 0{,}45$ Kal., d. h. Berthelots und Matignons exp. f-Propylen ist um 0,45 Kal. zu hoch.

Die Parenthese in der zuletzt hergeleiteten Gleichung zur Berechnung des exp. Fehlers ist offenbar = der ber. $fk\,D$, und wir haben also eine neue Form der Verbrennungsgleichung erhalten, auch deshalb von Interesse, weil sie zeigt, zu wie

---

[1]) Vergl. Tab. für die $\Sigma w'_{m-1}$.

[2]) Vergl. Tab. II.

großem Teile die Verbrennungswärme eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs ein Multiplum der kalorischen Grundzahl 3,6 ist. Schreiben wir:

$$\text{Ber. } f\, C_m H_n\, k.D - (n/2+2)\,0{,}29 = (35m+4n+8)\,3{,}6 + \Sigma w'_{m-1} + \text{Korr.}\,(\mp 1{,}8),$$

so drückt das rechte Glied die ber. Verbrennungswärme bei $k.V$ aus, und man findet also, daß, wenn man von der letzteren die $\Sigma w'_{m-1}$ und für die zwei ungesättigten Reihen außerdem noch die Korr. ($\mp$ 1,8) abzieht, der rückständige Teil der Verbrennungswärme ein Multiplum von 3,6 ist.

Früher fanden wir schon im Kapitel 17: „Die verschiedene Bedeutung der berechneten und der reduzierten Verbrennungswärme", daß auch die reduzierte Verbrennungswärme ein Multiplum der kalorischen Grundzahl 3,6 ist, indem:

$$\text{red. } f\, C_m H_n\, k.V = (27m + 8n)\, w'_1$$

ist. Wir addieren:

$$+ (m + 1 - n/2)\, w_r = (8m + 8 - 4n)\, w'_1$$

und erhalten somit:

$$\text{red. } f\, k.V + (m + 1 - n/2)\, w_r = (35m + 4n + 8)\, w'_1.$$

Wir finden also, daß die beiden Ausdrücke um den Wärmewert der repetierten Bindungen differieren, und daß für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Ausdruck: $(35m + 4n + 8)\, w'_1$ das größere Multiplum der kalorischen Grundzahl darstellt.

Kennt man im voraus die Größe des exp. Fehlers, was der Fall ist, wenn man die Verbrennungswärme berechnet hat, so kann man in einfacherer Weise als mittels der obigen Formel die korrigierte, halbwahre Bildungswärme herleiten.

Wir haben: richtige (c_m, H_n) — korr. (c_m, H_n) = exp. Fehler. Für die richtige (c_m, H_n) wurde der Ausdruck: $(5{,}5\, n - 7)$ 3,6 Kal. abgeleitet, und den bekannten exp. Fehler nennen wir a. Man erhält dann (vergl. oben):

$$\text{Korr. } (c_m, H_n)\, k.V = (5{,}5.n - 7)\, 3{,}6 - a.$$

Beisp. Der experimentelle Fehler bei Thomsens Bestimmung der Verbrennungswärme des Dipropargyls ist = — 0,21 Kal., d. h.

Thomsens f-Dipropargyl ist um 0,21 Kal. zu niedrig. Wie groß ist die halbwahre korrigierte Bildungswärme? Man hat: $n = 6$, also:

$$\text{Korr. } (c_6, H_6) = (5{,}5.6 - 7).3{,}6 - (-0{,}21) = 93{,}81 \text{ Kal.}$$

Wie man wohl schon gefunden haben wird, ist die korrigierte halbwahre Bildungswärme ein gutes Kriterium für die Zuverlässigkeit der exp. Bestimmungen. Freilich kann diese Zuverlässigkeit ebenso schnell und sicher durch Ausrechnung der Verbrennungswärme und Vergleich der letzteren (der ber. f) mit der exp. f geprüft werden. Die korr. halbwahre Bildungswärme hat aber als Probe den Vorzug, daß der Grad von Zuverlässigkeit mehr ins Auge fällt, weil sich die korrigierten (c_m, H_n) für isologe Kohlenwasserstoffe mehr oder weniger einem für jede Gruppe von Isologen konstanten Werte nähern, nämlich der richtigen Bildungswärme oder der Affinitätssumme (c_m, H_n). Es ist ja eben die Differenz: richtige (c_m, H_n) — korr. (c_m, H_n), welche den experimentellen Fehler, sowohl der Größe als dem Vorzeichen nach, angibt, wie wir im Vorhergehenden fanden.

In unserer Tabelle II (siehe Kapitel 11) kommen neben Berthelots und Stohmanns exp. Werten auch Thomsens exp. Werte vor, obgleich wir — mit Ausnahme von Dipropargyl — keinen Nutzen von denselben haben können, und wir gaben als die Ursache für deren Aufnahme in die Tabelle an, daß wir hofften, unsere frühere Aussage, daß Thomsens exp. Werte der Verbrennungswärme der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, besonders der Olefine, allzu niedrig wären, mit Hilfe der halbwahren Bildungswärme bestätigen zu können.

Wir werden jetzt versuchen, für Thomsens exp. $(c_m, H_n)\,k.V$ dieselben Korrektionen wie oben für Berthelots anzubringen und danach, mit Hilfe der richtigen $(c_m, H_n)k.V$, die experimentellen Fehler bei Thomsens Bestimmungen auszurechnen. Die Resultate stellen wir in der untenstehenden Tabelle, in welche des Vergleiches halber auch die exp. Fehler nach Berthelots Bestimmungen mit aufgenommen werden, zusammen. Wir erhalten somit (vergl. die Tab. II, Kap. 11) die folgende

Tabelle, die experimentellen Fehler in Kalorien und in Prozenten der richtigen (berechneten) Verbrennungswärme bei Thomsens und Berthelots exp. Bestimmungen der Verbrennungswärme einiger Kohlenwasserstoffe der Fettreihe enthaltend.

Die richtige (c_m, H_n) — korr. (c_m, H_n) = der exp. Fehler.

Normaler Kohlenwasserstoff	Nach Thomsen				Nach Berthelot	Der exp. Fehler in % der richtigen Verbrennungswärme	
	exp. (c_m, H_n) $k.V$	korr. (c_m, H_n) [2]) $k.V$	richtige (c_m, H_n) $k.V$	Der ex. Fehler in Kal.	Der exp. Fehler in Kal.	nach Thomsen	nach Berthelot
C_2H_2	18,42	20,22	14,4	— 5,82	— 0,17	— 1,84 %	— 0,054 %
CH_4	55,63	55,63	54,0	— 1,63	— 0,06	— 0,76 „	— 0,028 „
C_2H_4	63,81	62,01	54,0	— 8,01	— 0,26	— 2,34 „	— 0,076 „
C_3H_4	59,21	59,81	54,0	— 5,81	— 0,36	— 1,23 „	— 0,076 „
C_2H_6	95,41	95,41	93,6	— 1,81	+ 0,05	— 0,49 „	+ 0,013 „
C_3H_6	102,71	99,71	93,6	— 6,11	+ 0,45	— 1,22 „	+ 0,090 „
C_6H_6 [1])	101,37	93,81	93,6	— 0,21	—	— 0,024 „	—
C_3H_8	134,93	132,53	133,2	+ 0,67	— 0,14	+ 0,13 „	— 0,027 „

Wie man findet, sind Thomsens Olefine und Acetylene um vieles zu niedrig, die Olefine im Mittel um etwa 7 Kal., die Acetylene um 5,8 Kal. Für Thomsens *f*-Äthylen beträgt der Fehler sogar 2,34 %, für das Dipropargyl aber, Thomsens schönste Bestimmung unter den oben erwähnten, nur 0,024 % der richtigen Verbrennungswärme.

Bei Berthelot (Explosionsmethode) wechseln die Fehler von 0,01 % bis 0,09 % und der Fehler erreicht bei keiner der obigen Bestimmungen ein Zehntel Prozent der berechneten Verbrennungswärme.

Kapitel 20. Die vollständige Verbrennungsgleichung für die aliphatischen normalen Kohlenwasserstoffe der Fettreihe. Die berechnete Verbrennungswärme der Paraffine, der Olefine und der Acetylene.

Schon mehrmals wurde bei den Entwickelungen und den Ableitungen der letzten Kapitel die von uns abgeleitete Ver-

[1]) Dipropargyl.

[2]) Vergl. Berthelots korr. (c_m, H_n) im Vorhergehenden.

brennungsgleichung für die aliphatischen normalen Kohlenwasserstoffe der Fettreihe angewandt, welche Gleichung in der vollständigen Form, also mit Korrektion für die Olefin- und die Acetylenreihe, das folgende Aussehen hat:

$$f C_m H_n k.D = m.fC + n.fh_c k.V + (n/2 + 2)\,0{,}29 + \Sigma w'_{m-1} + (m + 1 - n/2)\,w_r + \text{Korr.}\,(\mp 1{,}8).$$

Die Werte der eingehenden Konstanten sind:

$$f C = 97{,}2 \text{ Kal.}, \quad fh_c k.V = w_r = 28{,}8 \text{ Kal.};$$

die Werte der $\Sigma w'_{m-1}$ sind in einer Tabelle im Kap. 16 angegeben.

Das letzte Glied, Korr. $(\mp 1{,}8)$, ist eine verkürzte Bezeichnung anstatt des Ausdruckes:

$$1{,}8\,(-1)^{\substack{(m+1-n/2) \\ 2m+2 > n \geqq 2m-2}},$$

der Korrektion $-1{,}8$ Kal. für die Olefine, $+1{,}8$ Kal. für die Acetylene gleichbedeutend, wie schon früher gesagt wurde.

Führt man in die obenstehende Verbrennungsgleichung: $fh_c k.V = w_r$ ein, so erhält die Gleichung, nach gemachter Reduktion, die Form:

$$f C_m H_n k.D = m.fC + (m + 1 + n/2)\,w_r + (n/2 + 2)\,0{,}29 + \Sigma w'_{m-1} + \text{Korr.}\,(\mp 1{,}8),$$

welche Form bei der Berechnung der Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe von bekannter Konstitution etwas bequemer anzuwenden ist. Gilt es aber, neue Kohlenwasserstoffe zu untersuchen bezw. deren Σw zu studieren, so muß selbstverständlich die erste Form zur Anwendung gelangen, wobei man:

$$\text{Red. } fk.D^{1}) = mfC + n.fh_c k.V + (n/2 + 2)\,0{,}29$$

und die

$$\Sigma w = \Sigma w'_{m-1} + (m + 1 - n/2)\,w_r + \text{Korr.}\,(\mp 1{,}8)$$

hat.

Die Korrektion $(\mp 1{,}8)$ zählen wir nämlich zur Σw und nicht zur red. $fk.D$, wodurch der Vorteil gewonnen wird, daß die red. $f.k.V = mf.C + nf.h_c k.V = (27m + 8n)\,w'_1$ und also ein Multiplum der kalorischen Grundzahl 3,6 bleibt.

Wir teilen hier unten drei Tabellen mit, die berechneten $f.k.D$ der normalen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen der Paraffin-, der Olefin- und der Acetylenreihe, außerdem Berthelots, Stohmanns und einige von Thomsens entsprechende exp. Bestimmungen der Verbrennungswärme, die Differenzen: exp. f — ber. f und die Differenzen in Prozenten der ber. $f.k.D$ enthaltend. In der Kolumne:

[1]) Vergl. Kap. 17.

„Anmerkungen" werden die exp. $f.k.D$ einiger entsprechenden isomeren bezw. polymeren Kohlenwasserstoffe angegeben. Alle ber. f beziehen sich auf gasförmige Kohlenwasserstoffe.

Tabelle, die berechnete Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe enthaltend.

Wenn man in die Verbrennungsgleichung:

$$f C_m H_n k.D = m\, fC + n.fh_c k.V + (n/2+2)\,0{,}29 + \Sigma w'_{m-1} + (m+1-n/2)\,w_r + \text{Korr.}\,(\mp 1{,}8)$$

$n = 2m+2$, $fC = 97{,}2$, $fh_c = w_r = 28{,}8$ Kal. einführt und das Glied Korr. $(\mp 1{,}8)$ wegfallen läßt, so erhält man für die Berechnung der Verbrennungswärme der Paraffine die folgende Rechnungsformel:

$$f C_m H_{2m+2} k.D = 155{,}09\,m + 58{,}47 + \Sigma w'_{m-1},$$

nach welcher Formel die untenstehende Tabelle ausgerechnet wurde.

Kohlenwasserstoff Norm.	Die Differenz CH_2 entspricht	155,09 m +58,47	$\Sigma w'_{m-1}$	Ber. $f.k.D$	Exp. $f.k.D$	Differ.: Exp.-Ber.	Diff. in % der ber. f	Anmerkungen
	Kal.	Kal.	Kal.	Kal.	Kal.	Kal.		
CH_4	155,09	213,56	—	213,56	213,5	− 0,06	−0,028 %	Exp. f von Berthelot
C_2H_6	155,09	368,65	3,6	372,25	372,3	+ 0,05	+0,013 „	Exp. von B. u. Matignon
C_3H_8	155,09	523,74	6,0 (4,8)	528,54	528,4	− 0,14	−0,027 „	Exp. von B. u. Matignon
C_4H_{10}	155,09	678,83	7,8	686,63	—	—	—	f-Trimethylmethan $k.D$ von Thomsen = 687,2 Kal.[3])
C_5H_{12}	155,09	833,92	9,24	843,16	—	—	—	f-Dipropyl (flüssig, St.) = 991,2[2])
C_6H_{14}	155,09	989,01	10,44	999,45	—	—	—	f-Diisopropyl (gasf., Th. = 998,9[4])
C_7H_{16}	155,09	1144,10	11,47	1155,57	1152,3[1])	—	—	
C_8H_{18}	155,09	1299,19	12,37	1311,56	—	—	—	
C_9H_{20}	155,09	1454,28	13,17	1467,45	—	—	—	
$C_{10}H_{22}$	155,09	1609,37	13,89	1623,26	—	—	—	
$C_{11}H_{24}$	155,09	1764,46	14,55	1779,01	—	—	—	
$C_{12}H_{26}$	155,09	1919,55	15,15	1934,70	—	—	—	
$C_{13}H_{28}$	155,09	2074,64	15,70	2090,34	—	—	—	
$C_{14}H_{30}$	155,09	2229,73	16,21	2245,94	—	—	—	
$C_{15}H_{32}$	155,09	2384,82	16,69	2401,51	—	—	—	
$C_{16}H_{34}$	155,09	2539,91	17,14	2557,05	2558,6[2])	—	—	
$C_{17}H_{36}$	155,09	2695,00	17,56	2712,56	—	—	—	
$C_{18}H_{38}$	155,09	2850,09	17,96	2868,05	—	—	—	
$C_{19}H_{40}$	155,09	3005,18	18,34	3023,52	—	—	—	
$C_{20}H_{42}$	155,09	3160,27	18,70	3178,97	3182,5[2])	—	—	

[1]) Flüssig, exp. f von Stohmann. [2]) Feste Form, exp. f von Stohmann.

[3]) Berthelot, Thermochimie II, 409. [4]) Ders. Therm. II, 414.

Tabelle, die berechnete Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe der Olefinreihe enthaltend.

Wenn man in die Verbrennungsgleichung:

$$f C_m H_n k . D = m . fC + n . f h_c k . V + (n/2 + 2)\, 0{,}29 + \Sigma w'_{m-1} + (m + 1 - n/2)\, w_r + \text{Korr.}\ (\mp 1{,}8)$$

$n = 2m$, $fC = 97{,}2$, $f k_c h . V = w_r = 28{,}8$

und Korr. $(\mp 1{,}8) = -1{,}8$

einführt, so erhält man für die Berechnung der Verbrennungswärme der Olefine die folgende Formel:

$$f C_m H_{2m} k . D = 155{,}09\, m + 27{,}58 + \Sigma w'_{m-1},$$

nach welcher Formel die untenstehende Tabelle ausgerechnet wurde.

Norm. Kohlenwasserstoff	Die Differenz CH_2 entspricht	155,09 m + 27,58	$\Sigma w'_{m-1}$	Ber. $f.k.D$	Exp. $f.\kappa.D$	Differ.: Exp. — Ber.	Diff. in % der ber. f	Anmerkungen
	Kal.	Kal.	Kal.	Kal.	Kal.	Kal.		
C_2H_4	155,09	337,76	3,6	341,36	341,1	— 0,26	— 0,076%	Exp. *f* v. Berthelot
C_3H_6	155,09	492,85	6,0	498,85	499,3	+ 0,45	+ 0,090 „	Exp. *f* v. B. u. Mat.
C_4H_8	155,09	647,94	7,8	655,74	—	—	—	*f*-Isobutylen (Thomsen) = 650,2 Kal.[1])
C_5H_{10}	155,09	803,03	9,24	812,27	—	—	—	*f*-Trimethyläthylen (Th.) = 807,6 Kal.[2])
C_6H_{12}	155,09	958,12	10,44	968,56	—	—	—	[*f*-Hexahydrobenzol (St.[4]) und Langbein) = 933,2 Kal.]
C_7H_{14}	155,09	1113,21	11,47	1124,68	—	—	—	*f*-Isodibutylen (Malbot) = 1252,3 Kal.[3])
C_8H_{16}	155,09	1268,30	12,37	1280,67	—	—	—	*f*-Isonaphten
C_9H_{18}	155,09	1423,39	13,17	1436,56	1383,2	(flüssig,	Ossipoff)	(Ossipoff) = 1384,2 Kal.[5])
$C_{10}H_{20}$	155,09	1578,48	13,89	1592,37	—	—	—	*f*-Diamylen (kalkuliert) = 1596,2 Kal.[2])
$C_{11}H_{22}$	155,09	1733,57	14,55	1748,12	—	—	—	
$C_{12}H_{24}$	155,09	1888,66	15,15	1903,81	—	—	—	*f*-Isotributylen (Malbot) = 1858,9 Kal.[3])
$C_{13}H_{26}$	155,09	2043,75	15,70	2059,45	—	—	—	
$C_{14}H_{28}$	155,09	2198,84	16,21	2215,05	—	—	—	
$C_{15}H_{30}$	155,09	2353,93	16,69	2370,62	—	—	—	
$C_{16}H_{32}$	155,09	2509,02	17,14	2526,16	—	—	—	
$C_{17}H_{34}$	155,09	2664,11	17,56	2681,67	—	—	—	
$C_{18}H_{36}$	155,09	2819,20	17,96	2837,16	—	—	—	
$C_{19}H_{38}$	155,09	2974,29	18,34	2992,63	—	—	—	
$C_{20}H_{40}$	155,09	3129,28	18,70	3148,08	—	—	—	*f*-Tetramylen (Favre u. Silbermann) = 3060 Kal.[2])

[1]) Berthelot, Thermochim. II, 409. „L'experience à été faite sur un produit impur, contenant un eccès d'hydrogène."
[2]) Das. 412. [3]) Das. 410. [4]) Das. 415. [5]) Das. 425.

Tabelle,
die berechnete Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe enthaltend.

Wenn man in die Verbrennungsgleichung:

$$f C_m H_n k . D = m . f C + n f h_c k . V + (n/2 + 2)\, 0{,}29 + \Sigma w'_{m-1} + (m + 1 - n/2)\, w_r + \text{Korr.}\ (\mp 1{,}8)$$
$$n = 2m - 2,\ f C = 97{,}2,\ f h_c k . V = w_r = 28{,}8$$
$$\text{und Korr.}\ (\mp 1{,}8) = + 1{,}8$$

einführt, so erhält man für die Berechnung der Verbrennungswärme der Acetylene die folgende Formel:

$$f C_m H_{2m-2} k . D = 155{,}09\, m + 2{,}09 + \Sigma w'_{m-1},$$

nach welcher Formel die untenstehende Tabelle ausgerechnet wurde.

Norm. Kohlenwasserstoff	Die Differenz CH_2 entspricht	155,09 m + 2,09	$\Sigma w'_{m-1}$	Ber. $f.k.D$	Exp. $f.k.D$	Differ.: Exp. — Ber.	Diff. in % der ber. f	Anmerkungen
	Kal.	Kal.	Kal.	Kal.	Kal.	Kal.		
C_2H_2	155,09	312,27	3,6	315,87	315,7	— 0,17	— 0,054 %	Exp. f v. Berthelot
C_3H_4	155,09	467,36	6,0	473,36	473,0	— 0,36	— 0,076 „	Exp. f v. B. u. Mat.
C_4H_6	155,09	622,45	7,8	630,25	—	—	—	
C_5H_8	155,09	777,54	9,24	786,78	—	—	—	
C_6H_{10}	155,09	932,63	10,44	943,07	—	—	—	f-Diallyl (gasf., Berthelot und Ogier) = 904,3 Kal.[1]
C_7H_{12}	155,09	1087,72	11,47	1099,19	—	—	—	
C_8H_{14}	155,09	1242,81	12,37	1255,18	—	—	—	
C_9H_{16}	155,09	1397,90	13,17	1411,07	—	—	—	
$C_{10}H_{18}$	155,09	1552,99	13,89	1566,88	—	—	—	f-Menthen (flüssig, exp. f von Stohmann) = 1523,1 Kal.[2]
$C_{11}H_{20}$	155,09	1708,08	14,55	1722,63	—	—	—	
$C_{12}H_{22}$	155,09	1863,17	15,15	1878,32	—	—	—	
$C_{13}H_{24}$	155,09	2018,26	15,70	2033,96	—	—	—	
$C_{14}H_{26}$	155,09	2173,35	16,21	2189,56	—	—	—	
$C_{15}H_{28}$	155,09	2328,44	16,69	2345,13	—	—	—	
$C_{16}H_{30}$	155,09	2483,53	17,14	2500,67	—	—	—	
$C_{17}H_{32}$	155,09	2638,62	17,56	2656,18	—	—	—	
$C_{18}H_{34}$	155,09	2793,71	17,96	2811,67	—	—	—	
$C_{19}H_{36}$	155,09	2948,80	18,34	2967,14	—	—	—	
$C_{20}H_{38}$	155,09	3103,89	18,70	3122,59	—	—	—	

[1]) Berthelot, Thermochimie II, 415.
[2]) Ders. Thermochimie II, 427.

Kapitel 21. Ungleiche Differenzen zwischen der Verbrennungswärme der Paraffine, der Olefine und der Acetylene.

Wenn man die Verbrennungswärme der Paraffine, der Olefine und der Acetylene bei gleicher Anzahl von Wasserstoffatomen, nämlich (vergl. die Verbrennungsgleichung):

für Acetylene:

$$f C_m H_{2m-2} = m.fC + (2m-2) f h_c k.V + \Sigma w'_{m-1} + 2w_r + 1{,}8,$$

für Olefine:

$$f C_{m-1} H_{2m-2} = (m-1) fC + (2m-2) f h_c k.V + \Sigma w'_{m-2} + w_r - 1{,}8$$

für Paraffine:

$$f C_{m-2} H_{2m-2} = (m-2) fC + (2m-2) f h_c k.V + \Sigma w'_{m-3}$$

unter sich vergleicht, so findet man:

$$f\text{Acet.} - f\text{Olef.} = fC + w'_{m-1} + w_r + 3{,}6 = 129{,}6 + w'_{m-1} \quad (k.D \text{ und } k.V)$$

und

$$f\text{Olef.} - f\text{Paraff.} = fC + w'_{m-2} + w_r - 1{,}8 = 124{,}2 + w'_{m-2} \quad (k.D \text{ und } k.V).$$

Stellt man aber den entsprechenden Vergleich zwischen der Verbrennungswärme bei $k.V$ der Kohlenwasserstoffe derselben Reihen, mit gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen an, so findet man:

für Paraffine:

$$f C_m H_{2m+2} k.V = m.f.C + (2m+2) f h_c k.V + \Sigma w'_{m-1},$$

für Olefine:

$$f C_m H_{2m} k.V = m.fC + 2mf h_c k.V + \Sigma w'_{m-1} + w_r - 1{,}8,$$

für Acetylene:

$$f C_m H_{2m-2} k.V = mfC + (2m-2) f h_c k.V + \Sigma w'_{m-1} + 2w_r + 1{,}8,$$

also, bei konst. Volumen:

$$f\text{Paraff.} - f\text{Olefin} = 2f h_c k.V - w_r + 1{,}8 = 30{,}6 \text{ Kal.},$$

und

$$f\text{Olefin} - f\text{Acetylen} = 2f h_c k.V - w_r - 3{,}6 = 25{,}2 \text{ Kal.}$$

Man findet also, daß die Differenzen f-Paraffin — f-Olefin und f-Olefin — f-Acetylen bei gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen konstant sind, obgleich unter sich verschieden (30,6 und 25,2).

Die Verschiedenheit beruht von der Korr. ($\mp$ 1,8), welche in der vorigen Differenz eine Vergrößerung um 1,8 Kal., in der letzteren eine Verminderung um 3,6 Kal. veranlaßt. Der Unterschied zwischen den beiden Arten von Differenzen wird also: $1{,}8 - (-3{,}6) = +5{,}4$ Kal.

Bei gleicher Anzahl von Wasserstoffatomen aber, also bei Vergleichung isologer Kohlenwasserstoffe, fanden wir oben:

$$f\text{Acetylen} - f\text{Olefin} = fC + w'_{m-1} + w_r + 3{,}6 = 129{,}6 + w'_{m-1},$$

und

$$f\text{Olefin} - f\text{Paraffin} = fC + w'_{m-2} + w_r - 1{,}8 = 124{,}2 + w'_{m-2}.$$

Da diese Differenzen Funktionen von w'_{m-1} bezw. w'_{m-2} sind, so erscheinen dieselben nicht wie die andere Art von Differenzen konstant, sondern nehmen mit dem Wärmewerte der einfachen Bindung ab, in dem Maße als m vermehrt wird. Ihre konstanten Glieder dagegen, 129,6 bezw. 124,2 differieren um: $[+ 1{,}8 - (- 1{,}8)] - (- 1{,}8) = 5{,}4$ Kal. und haben also denselben aus der Korrektion ($\mp 1{,}8$) herrührenden Unterschied wie die andere Art von Differenzen (vergl. oben). Daß das Vorzeichen dasselbe, oder (+) in den beiden Fällen, ungeachtet einer Abnahme des Kohlenstoff- bezw. des Wasserstoffgehaltes ein entgegengesetztes wird, beruht darauf, daß die Vergleichungen in entgegengesetzter Richtung, so z. B. in einem Falle: f-Paraffin — f-Olefin und im anderen Falle: f-Olefin — f-Paraffin, vorgenommen wurden.

Man erinnert sich, daß wir bei der Ableitung des numerischen Wertes von fc (im Kap. 8) wie bei der Untersuchung betr. des Einflusses des Wasserstoffes auf die Verbrennungswärme (im Kap. 15) für die exp. Differenzen sehr verschiedene Werte erhielten, ohne daß wir damals irgend welche Erklärung darüber mitteilten. So erhielten wir bei der Ableitung von fc im Kap. 8 die Differenz: exp. $fC_3H_4 k.D$ — exp. $fC_2H_4 k.D$ = 131,9 Kal. und — als Mittel zweier Differenzen: exp. f-Olefin — exp. f-Parafin, beide bei $k.D$ — den Wert: 127,3 Kal.

Macht man jetzt dieselbe Rechnung auf Grund der berechneten $f(k.D$ oder $k.V)$, so findet man (vergl. oben):

für $m=3$.	Ber. fC_3H_4 — ber. $fC_2H_4 = 129{,}6 + w'_2 = 132{,}0$ Kal.		Mittel
„ $m=3$.	Ber. fC_2H_4 — ber. $fCH_4 = 124{,}2 + w'_1 = 127{,}8$ „	Mittel	129,6
„ $m=4$.	Ber. fC_3H_6 — ber. $fC_2H_6 = 124{,}2 + w'_2 = 126{,}6$ „	127,2	Kal.

Die experimentelle Differenz 131,9 Kal. im Kap. 8 entspricht also der ber. Diff. 132,0 Kal., und die exp. Mitteldifferenz 127,3 im Kap. 8 der ber. Mitteldifferenz 127,2 Kal. Das endgültige Mittel der zwei Arten von Differenzen, der experimentellen und der berechneten, wird in den beiden

Fällen zufälligerweise genau = 129,6 Kal., d. h. gleich dem richtigen Werte der Verbrennungswärme des isolierten Kohlenstoffatomes.

Man hat also eine Erklärung von der großen Verschiedenheit zwischen den exp. Differenzen im Kap. 8 erhalten, und man wird daraus erkennen, daß diese Verschiedenheit hauptsächlich mit solchen Umständen zusammenhängt, welche die Notwendigkeit der Olefin- bezw. der Acetylenkorrektion (∓ 1,8) veranlassen.

Kapitel 22. Korrigierte exp. Verbrennugswärme und multiple Verbrennungswärme. Die bequemste Methode zur Berechnung des expermentellen Fehlers.

Für die Berechnung des exp. Fehlers leiteten wir im Kap. 19 den Ausdruck her:

Der exp. Fehler = exp. $f C_m H_n k.D$ — $[(35m + 4n + 8)\,3{,}6 + n/2 + 2)\,0{,}29 + \Sigma w'_{m-1} + \text{Korr. } (\mp 1{,}8)]$, und man erinnert sich, daß die Parenthese [ ] als der ber. $fk.D$ gleich erwiesen wurde. Der Teil der ber. $fk.D$, welcher ein Multiplum der kalorischen Grundzahl 3,6 ist und welchen wir die multiple Verbrennungswärme nennen und der Kürze halber durch ${}^m f$ bezeichnen, ist offenbar

$$= (35m + 4n + 8)\,3{,}6 \text{ Kal.}$$

Schreibt man nun das rechte Glied oben unter der Form:

exp. $f C_m H_n k.D - [(n/2 + 2)0{,}29 + \Sigma u'_{m-1} + \text{Korr. } (\mp 1{,}8)]$ — $(35m + 4n + 8)\,3{,}6$, so hat man dadurch in der Tat sowohl für die exp. f, wie für die ber. f dieselbe Korrektion: $- [(n/2 + 2)\,0{,}29 + \Sigma w'_{m-1} + \text{Korr. } (\mp 1{,}8)]$ angebracht, und man erhält die Gleichung:

Der exp. Fehler = Korr.[1]) exp. $fk.D$ — Korr. ber. $fk.D$ = Korr. exp. $fk.D$ — ${}^m f$ (vergl. oben). In dieser Form geschrieben, weist uns die Gleichung eine neue, noch bequemere Methode[2]) den exp. Fehler zu berechnen an, welche Methode wir im folgenden Beispiele darlegen:

---

[1]) Man lese: der korrigierten, experimentellen Verbrennungswärme.

[2]) Im Kap. 19 wurden andere Methoden angegeben.

Beispiel: Nach Berthelot und Matignon ist die exp. $f\,C_3H_6\,k.\,D = 372{,}3$ Kal. Wie groß ist der exp. Fehler und die richtige Verbrennungswärme?

Der exp. Fehler $(a) = 372{,}3 - (1{,}45 + 3{,}60) - (35.2 + 4.6 + 8).3{,}6 = 367{,}25 - 367{,}2 = + 0{,}05$ Kal.

Wäre man nun gezwungen, den numerischen Wert des Ausdruckes: $(35\,m + 4\,n + 8).3{,}6$, wie es hier gemacht wurde, auszurechnen, so würde die Methode nicht zeitersparend sein. Hat man es indessen mit guten exp. Bestimmungen zu tun, bei welchen ein Fehler um 1 Kalorie kaum vorkommt, so kann man aus der korr. $fk.D$ den numerischen Wert des Ausdruckes: $(35\,m + 4\,n + 8)\,3{,}6$, d. h. der ${}^{m}f$, laut der Multipelregel direkt herleiten, wenn man nur zuerst den gefundenen Wert der korr. exp. $f.k.D$, unter Berücksichtigung der gewöhnlichen Korrektion für die weggelassenen Stellen, zu ganzer Zahl abrundet.

So erhielt man oben: Korr. exp. $f.k.D = 367{,}25$ Kal. Da die abgerundete Zahl (367) als richtig angenommen wird, so wird die fehlende Stelle offenbar $= 2$, weil $3 + 6 + 7 + 2 = 2.9$ und die Zahl 72 durch 4 gerade teilbar ist. Die multiple Verbrennungswärme, ${}^{m}f$, ist also $= 367{,}2$ Kal., der exp. Fehler $= 367{,}25 - 367{,}2 = + 0{,}05$ Kal. und die richtige Verbrennungswärme bei $k.D = 372{,}3 - (+ 0{,}05) = 372{,}25$ Kal.

Die Methode muß indessen mit einer gewissen Vorsicht angewendet werden und bei der kleinsten Unsicherheit durch die Ausrechnung des Wertes: $(35\,m + 4\,n + 8).3{,}6$ kontrolliert werden.

Beisp.: Thomsens exp. f Dipropargyl $k.D$ ist $= 882{,}88$ Kal. Man berechne den exp. Fehler und die richtige Verbrennungswärme!

Korr. exp. $fk.D = \text{exp.}\,fk.D - [(n/2 + 2)0{,}29 + \Sigma w'_{m-1} + \text{Korr.}(\mp 1{,}8)] = 882{,}88 - (1{,}45 + 10{,}44) = 870{,}99\,(871)$,

dem Werte: ${}^{m}f = 871{,}2$ Kal. nach der Multipelregel entsprechend. Also: Der exp. Fehler $= 870{,}99 - 871{,}2 = - 0{,}21$ Kal. und die richt. $f.k.D = 882{,}88 - (- 0{,}21) = 883{,}09$ Kal.

Beisp.: Berthelot und Matignon fanden für das Acetylen die Verbrennungswärme: 315,7 Kal. bei $k.D$. Man berechne den exp. Fehler und die richtige Verbrennungswärme!

Korr. exp. $fk.D = 315{,}7 - (0{,}87 + 3{,}6 + 1{,}8) = 309{,}43\,(309)$,

dem Werte ${}^{m}f = 309{,}6$ Kal. nach der Multipelregel entsprechend.

Also: Der exp. Fehler $= 309{,}43 - 309{,}6 = - 0{,}17$ Kal. und die richt. $fk.D = 315{,}7 - (- 0{,}17) = 315{,}87$ Kal.

Beisp.: Berthelots exp. $fCH_4\ k.D$ ist = 213,5 Kal. Gesucht: Der experimentelle Fehler und die richtige Verbrennungswärme.

Korr. exp. $f.k.D = 213{,}5 - (+1{,}16) = 212{,}34\ (212)$,

dem Werte: ${}^{m}f = 212{,}4$ Cal. nach der Multipelregel entsprechend.

Also: Der exp. Fehler $= 212{,}34 - 212{,}4 = -0{,}06$ Kal. und die richtige $f.k\,D = 213{,}5 - (-0{,}06) = 213{,}56$ Kal.

Hat man es aber mit wenig guten Bestimmungen zu tun, oder wenn man es sonst so vorzieht, so sucht man in der untenstehenden Tabelle den Wert der multiplen Verbrennungswärme auf:

Tabelle, die multiple Verbrennungswärme ${}^{m}f$ der Kohlenwasserstoffe C_mH_n, für m-Werte von 1 bis 20, enthaltend.

${}^{m}f = (35\,m + 4n + 8).3{,}6$ Kal.

n	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
$m =$											
1	183,6	212,4									
2	309,6	338,4	367,2								
3		464,4	493,2	522,0							
4			619,2	648,0	676,8						
5			745,2	774,0	802,8	831,6					
6			871,2		928,8	957,6	986,4				
7						1083,6	1112,4	1141,2			
8							1238,4	1267,2	1296,0		
9								1393,2	1422,0	1450,8	
10									1548,0	1576,8	1605,6

$n =$	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42
$m =$												
11	1702,8	1731,6	1760,4									
12		1857,6	1886,4	1915,2								
13			2012,4	2041,2	2070,0							
14				2167,2	2196,0	2224,8						
15					2322,0	2350,8	2379,6					
16						2476,8	2505,6	2534,4				
17							2631,6	2660,4	2689,2			
18								2786,4	2815,2	2844,0		
19									2941,2	2970,0	2998,8	
20										3096,0	3124,8	3153,6

Da nun, für Kohlenwasserstoffe der Fettreihe mit offener Kohlenkette:

$$\text{Ber. } f C_m H_n k.D = {}^m f C_m H_n + (n/2 + 2)\,0{,}29 + \Sigma w'_{m-1} + \text{korr. } (\mp 1{,}8)$$

ist, so kann man also, mit Hilfe der obenstehenden Tabelle und der Tabelle für die $\Sigma w'_{m-1}$ sehr schnell und bequem die Verbrennungswärme berechnen. Die ber. f drückt — unter Voraussetzung, daß unsere Hypothese:

$$w'_{w-1} = \frac{w_r}{4m}$$

der Wahrheit entspreche und daß die Korr. ($\mp$ 1,8) in tatsächlichen Umständen ihren Grund habe — die richtige oder wahre Verbrennungswärme aus.

Beisp.: f Propylen $k.D.$

Aus der Tabelle: $^m f =$	493,20 Kal.
Volumenkorr. = +	1,45 „
$\Sigma w'_2 =$ +	6,00 „
	500,65 Kal.
Korr. ($\mp$1,8) = −	1,80 „
Ber. $f k.D =$	498,85 Kal.
Exp. $f.k.D =$	499,30 „
Exp. f − Ber. f = +	0,45 Kal.

Ber. f Allylen $k.D.$

Aus der Tabelle: $^m f =$	464,40 Kal.
Volumenkorr. = +	1,16 „
$\Sigma w'_2 =$ +	6,00 „
Korr. ($\mp$1,8) = +	1,80 „
Ber. $f.k.D =$	473,36 Kal.
Exp. $f.k.D =$	473,00 „
Exp. f − Ber. f = −	0,36 Kal.

Man erinnert sich aus dem vorhergehenden, daß auch die reduzierte Verbrennungswärme bei konst. Vol. ein Multiplum der kalorischen Grundzahl 3,6 ist, indem man:

$$\text{red.} f C_m H_n k.V = m f C + n.f h_c k.V = (27m + 8n)3{,}6$$

hat. Und im vorhergehenden (Kap. 19) zeigten wir schon, daß:

$$^m f - (m + 1 - n/2) w_r = \text{red.} f k.V$$

ist, d. h.:

Die multiple Verbrennungswärme, vermindert um den Wärmewert der repetierten Bindungen, ist gleich der reduzierten Verbrennungswärme bei konst. Volumen.

Die beiden Arten multipler Verbrennungswärme können mit Vorteil im thermochemischen Kalkül angewendet werden, wenn man nur genau daran festhält, daß die multiple Verbrennungswärme: $^m f = (35m + 4n + 8).3{,}6$ das Maximum multipler Verbrennungswärme repräsentiert, wie es im Kap. 19 schon gesagt wurde. Dieselbe ist von der $\Sigma w'_{m-1}$

unabhängig; dagegen liegt in der ${}^{m}f$ der Wärmewert der repetierten Bindungen eingeschlossen, indem man

$${}^{m}f = \text{red.}\, fk.V + (m + 1 - n/2)w_r$$

hat.

Wie man aus unserer vorhergehenden Darstellung wohl schon ersehen hat, haben wir bei mehreren Gelegenheiten, vor allem bei der Ableitung der Fundamentalkonstanten, aus der — wie wir glauben — bedeutungsvollen Zahlenbeziehung zwischen den thermischen Grössen und der aus der auf die gesamte Zahlenbeziehung begründeten Multipelregel großen Nutzen zogen.

Welche Bedeutung die Zahlenbeziehungen in der Tat haben, darüber können wir vorläufig nichts sagen.

Die Frage betr. multipler kalorischer Zahlenbeziehungen ist übrigens keineswegs neu, und mehr als einer der früheren Forscher auf dem thermochemischen Gebiete hat für wahrscheinlich gehalten, daß solche multiple Proportionen vorhanden seien. So z. B. Thomsen, welcher versucht hat zu zeigen, daß die Zahlenwerte der „reduzierten" Bildungswärme (c_m, H_n) d. h. unserer halbwahren Bildungswärme Multipeln einer gewissen Konstante seien, und welcher seine Resultate in den Satz zusammenfaßt[1]):

..... „Die Wärmetönung bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe bei konstantem Volumen aus gasförmigem Kohlen- und Wasserstoff wird demnach ein Multiplum einer konstanten Größe, etwa 14700^{c}."

Es kann zuletzt von Interesse sein, in diesem Zusammenhange an einen Ausspruch Berthelots aus derselben Zeit, d. h. vor 25 Jahren, unter der Rubrik: „Proportions calorifiques multiples"[2]), zu erinnern. Berthelot sagt an der zitierten Stelle:

„On s'est demandé, si les quantités de chaleurs dégagés dans les reactions chimiques ne seraient pas les multiples d'une même unité, qui devrait se retrouver dans toutes les réactions. Cette question, soulevée par Welter à l'occasion des chaleurs de combustion dès

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, (1881), S. 158 u. f.

[2]) Essai de Mécanique chimique, Paris, 1879, I., S. 344.

1881[1]) *et reveillée par les expériences de Dulong sur les deux degrés d'oxydation de l'étain, a été depuis agitée par Hess, par M. M. Favre et Silbermann, en dernier lieu par M. Thomsen. Aucun raisonnement à priori n'établit la probabilité d'une telle rélation. C'est donc une question purement empirique.*"

Der Verfasser endigt hier diese erste Folge von Mitteilungen der Resultate seiner thermochemischen Studien; er weiß wohl, daß seine Abhandlung, sowohl der Form als dem Inhalte nach in vieler Hinsicht mangelhaft sei. Indessen wagt er zu hoffen, daß wenigstens einige positive Resultate, welche vor der Kritik Stand halten können, gewonnen worden sind, und daß es ihm auch gelungen ist zu zeigen, daß sich die Thermochemie zur mathematischen Behandlung gut eigne.

Nachschrift. Berichtigung eines früheren Irrtums. Äquivalente, halbwahre Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe.

Nachdem meine „Thermochemische Studien" in diesem Journal teilweise schon veröffentlicht waren[2]), entdeckte ich bei einer kürzlich vorgenommenen Revision der Beziehung zwischen der sogenannten halbwahren Bildungswärme: (c_m, H_n) und der wahren Affinitätswärme: $n.{}^1/_4(c, h_4)$, daß sich in die vorhergehende Kritik von Thomsen im Kap. 6 (S. 298—299) ein bedauerlicher Fehler eingeschlichen habe, indem die sogenannten wahren Affinitätswärmen, (c_m, h_n) und (c_{m-1}, h_n), obgleich freilich unter sich übereinstimmend — bis auf einige kleine Korrektionen —, jedoch nicht zufolge der im Kap. 6 angeführten Gründe gleich sind, weshalb diesen Wärmesummen auch nicht der Name: „wahre Affinitätswärme" zukommt.

Die Größe dieser Wärmesummen hängt nämlich nicht nur, wie im Kap. 6 gesagt wurde, von der Anzahl der isolierten Wasserstoffatome ab, und genannte Wärmesummen sind folglich nicht für alle n-Werte $= n.{}^1/_4(c, h_4)$[3]), wenn ${}^1/_4(c, h_4)$ die wahre Affinität zwischen einer Kohlenstoff- und einer Wasser-

[1]) Ann. Chim. Phys. [2] **19**, 425.

[2]) Dies. Journ. [2] **69**, S. 273—309.

[3]) Im Kap. 6 wurde geschrieben: $n.(c, h)$, welche Bezeichnung ich hier, da sie nicht ganz richtig ist, absichtlich vermeide.

stoffvalenz im isolierten Zustande bezeichnet, weil bei den sämtlichen (c_m, h_n), mit Ausnahme von (c, h_4), der Kohlenstoff in Überschuß zugegen ist, und weil die dem Überschusse, $(m - n/4)\,c$, entsprechende Dissoziationswärme, $(m - n/4)\,w_{c.c}$, offenbar nichts mit der wahren Affinitätswärme, $n.{}^1/_4(c, h_4)$, zu schaffen hat.

Um die richtige halbwahre Affinitätswärme abzuleiten, welche — um Mißverständnissen vorzubeugen — durch:

$$\left[\begin{matrix} c_{n/4} \\ C_{m-n/4} \end{matrix}\right\}, \mathrm{H}_n\right]$$

bezeichnet und — wenn aus den experimentellen $(C_m H_n)$ abgeleitet — die korrigierte, exp. äquivalente Bildungswärme genannt wird, hat man von der experimentellen, molekularen Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe die Bildungswärme der Kohlenstoffbindungen, Σw_{Bw}, zu subtrahieren und dann die Wärmemenge: $n/4.w_{c.c}$, d. h. die zur Dissoziierung der $n/2$-Molekülen Wasserstoffes äquivalenten Menge Kohlenstoff erforderliche Wärmemenge, zu addieren.

Die so abgeleitete Bildungswärme erfüllt, wie man bald ersehen wird, die Bedingung:

$$1/n\left[\begin{matrix} c_{n/4} \\ C_{m-n/4} \end{matrix}\right\}, \mathrm{H}_n\right] = \text{Konst.},$$

was dagegen bei der im Kap. 19 abgeleiteten sogen. richtigen, halbwahren Bildungswärme (c_m, H_n) nicht der Fall ist. Letztere enthält nämlich eine der Affinitätswärme fremde Wärmemenge, $(m - n/4)\,w_{c.c}$, und ist außerdem nur zu konstanten Kohlenstoffbindungen w'_1, welche also neben den repetierten Kohlenstoffbindungen in der sogen. richtigen, halbwahren Bildungswärme eingehen, korrigiert worden. Da indessen die molekulare Bildungswärme eine Summe von Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen und von gegenseitigen Kohlenstoffbindungen ist, so muß offenbar, wie oben gesagt wurde, die Bildungswärme der letzteren subtrahiert werden, wenn man einen richtigen Ausdruck für die Bildungswärme der Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen, d. h. für die halbwahre Affinitätswärme erhalten will. Wir benutzen also die folgende Methode:

Ausgehend von unserer ursprünglichen Annahme:

$$(C_m, H_n)k.V = n.{}^1/_4(C, H_4)k.V + \Sigma w_{Bw},$$

welchen Ausdruck wir, die empirische Korrektion: Korr. ($\mp$ 1,8) einführend, unter der Form schreiben:

$$(C_m, H_n)k.V - \Sigma w_{Bw} + \text{Korr}(\mp 1{,}8) = n.{}^1/_4(C, H_4)k.V,$$

addieren wir die Gleichung:

$$+ n/4.w_{c.c} = + n/4.w_{c.c}$$

und erhalten somit:

$$(C_m, H_n)k.V - \Sigma w_{Bw} + \text{Korr.}(\mp 1{,}8) + n/4.w_{c.c} = n\,{}^1/_4(c, H_4)k.V.$$

Erinnert man sich weiter, daß:

$$-\Sigma w_{Bw} = +\Sigma w_{Vw} = \Sigma w'_{m-1} + (m + 1 - n/2)\,w_r$$

ist, und führt man diesen Ausdruck ein, so erhält man:

$$(C_m, H_n)k.V + \Sigma w'_{m-1} + (m + 1 - n/2)w_r + \text{Korr.}(\mp 1{,}8) + n/4.w_{c.c} = {}^1/_4(c, H_4)k.V.$$

Bringt man also die Korrektionen für die untenstehenden, der Tabelle II entnommenen exp. (C_m, H_n), sowohl nach Berthelots als Thomsens Bestimmungen abgeleitet, an, so erhält man für die korrigierte exp. äquvalente Bildungswärme die folgenden Werte:

	Exp. $(C_m, H_n).kV + \Sigma w'_{m-1} + (m + 1 - n/2)\,w_r$ + Korr. $(\mp 1{,}8) + n/4.w_{c.c}$ = Korr. exp. äqu $\left[\begin{matrix} C_{n/4} \\ C_{m-n/4} \end{matrix}\right] H_n \Big] k.V$	
Nach Berthelot:		
für C_2H_2	$-52{,}03 + 3{,}6 + 57{,}6 + 1{,}8 + 16{,}2 = 27{,}17$	„
„ CH_4	$-21{,}66 + (\pm 0) + (\pm 0) + (\pm 0) + 32{,}4 = 54{,}06$	„
„ C_2H_4	$-8{,}74 + 3{,}6 + 28{,}8 - 1{,}8 + 32{,}4 = 54{,}26$	„
„ C_3H_4	$-43{,}44 + 6{,}0 + 57{,}6 + 1{,}8 + 32{,}4 = 54{,}36$	„
„ C_2H_6	$+28{,}75 + 3{,}6 + (\pm 0) + (\pm 0) + 48{,}6 = 80{,}95$	„
„ C_3H_6	$-1{,}05 + 6{,}0 + 28{,}8 = 1{,}8 + 48{,}6 = 80{,}55$	„
„ C_3H_8	$+38{,}54 + 4{,}8$ [1] $+ (\pm 0) + (\pm 0) + 64{,}8 = 108{,}14$	„
Nach Tomsen:		
für C_2H_2	$-46{,}38 + 3{,}6 + 57{,}6 + 1{,}8 + 16{,}2 = 32{,}82$	„
„ CH_4	$+23{,}23 + (\pm 0) + (\pm 0) + (\pm 0) + 32{,}4 = 55{,}63$	„
„ C_2H_4	$-0{,}99 + 3{,}6 + 28{,}8 - 1{,}8 + 32{,}4 = 62{,}01$	„
„ C_3H_4	$-37{,}99 + 6{,}0 + 57{,}6 + 1{,}8 + 32{,}4 = 59{,}81$	„
„ C_2H_6	$+30{,}61 + 3{,}6 + (\pm 0) + (\pm 0) + 48{,}6 = 82{,}81$	„
„ C_3H_6	$+5{,}51 + 6{,}0 + 28.8 - 1{,}8 + 48{,}6 = 87{,}11$	„
„ C_6H_6	$-93{,}03 + 10{,}44$ [2] $+ 115{,}2 + (\pm 0) + 48{,}6 = 81{,}21$	„
(Dipropargyl)		
„ C_3H_8	$+37{,}73 + 4{,}8$ [1] $+ (\pm 0) + (\pm 0) + 64{,}8 = 107{,}33$	„

[1]) Die $\Sigma w'_2$ hier $= 2.w'_2 = 4{,}8$ Kal. Vergl. Kap. 12.

[2]) Siehe die Tabelle für die $\Sigma w'_{m-1}$ im Kap. 16.

Da nun die richtige molek. (C_m, H_n) — die exp. (C_m, H_n) = dem exp. Fehler bei der Bestimmung der Verbrennungswärme ist, so muß auch die richtige äquivalente Bildungswärme, d. h. die halbwahre Affinitätswärme: $^1/_4(c, H_4)$ — die korr. exp. äquivalente

$$\left[\begin{matrix} c_{n/4} \\ C_{m-n/4} \end{matrix}\right\}, H_n\Big] =$$

dem exp. Fehler sein. Man findet in der untenstehenden Tabelle die im Kap. 19 mit Hilfe der multiplen (c_m, H_n) abgeleiteten exp. Fehler vollauf bestätigt, aber außerdem findet man hier — im Gegensatz zum Verhältnisse bei den richtigen halbwahren (c_m, H_n) im Kap. 19 — daß die numerischen Werte der richtigen äquivalenten Bildungswärme die Bedingung:

$$1/n\left[\begin{matrix} c_{n/4} \\ C_{m-n/4} \end{matrix}\right\}, H_n\Big] k.V = \text{Konst.}$$

erfüllen, indem dieselben sämtlich Multiplen der Affinitätskonstante: $^1/_4(c, H_4)\,k.V = 13{,}5$ Kal. sind. Man hat nämlich:

Kohlenwasserstoff	Korr. exp. äqu. $\left[\begin{matrix} c_{n/4} \\ C_{m-n/4} \end{matrix}\right\}, H_n\Big]$	Die halbwahre Affin.-Wärme = 13,5 . n	Der exp. Fehler = 13,5n — korr. exp. äqu.
N. Berthelot:			
für C_2H_2	27,17 Kal.	27 = 2.13,5	— 0,17 Kal.
„ CH_4	54,06 „	54 = 4.13,5	— 0,06 „
„ C_2H_4	54,26 „	„	— 0,26 „
„ C_3H_4	54,36 „	„	— 0,36 „
„ C_2H_6	80,95 „	81 = 6.13,5	+ 0,05 „
„ C_3H_6	80,55 „	„	+ 0,45 „
„ C_3H_8	108,14 „	108 = 8.13,5	— 0,14 „
N. Thomsen:			
„ C_3H_2	32,82 „	27 = 2.13,5	— 5,82 „
„ CH_4	55,63 „	54 = 4.13,5	— 1,63 „
„ C_2H_4	62,01 „	„	— 8,01 „
„ C_3H_4	59,81 „	„	— 5,81 „
„ C_4H_6	82,81 „	81 = 6.13,5	— 1,81 „
„ C_3H_8	87,11 „	„	— 6,11 „
„ C_6H_6 (Dipropargyl)	81,21 „	„	— 0,21 „
„ C_3H_8	107,33 „	108 = 8.13,5	+ 0,67 „

Die experimentellen Fehler sind, wie man ersieht, mit den im Kap. 19 abgeleiteten exp. Fehlern identisch.

Bemerkenswert ist die Übereinstimmung zwischen der Affinitätskonstante: 13,5 Kal. $= {}^1/_4.(c, H_4)k.V$ und der nahezu konstanten Neutralisationswärme starker Säuren und Basen: 13,5—14,0, nach der elektrolytischen Theorie von Arrhenius gleich der Bildungswärme: $H + OH$, oder der bei Bildung eines Moleküls flüssigen Wassers aus 1 Wasserstoff- und 1 Hydroxyl-Ion entwickelten Wärmemenge.

Zur weiteren Beleuchtung der Differenz zwischen den beiden oben erwähnten Bildungswärmen vergleichen wir hier unten die Zahlenwerte derselben.

Im Kap. 19 wurde abgeleitet:

Die halbwahre

$$(c_m, H_n) = (C_m, H_n) + m.w_{c.c} - (m-1)w'_1 + \Sigma w'_{m-1} + \text{Korr.}(\mp 1{,}8) = (5{,}5\,n - 7)\,3{,}6;$$

und hier oben: Die halbwahre äquiv.

$$= (C_m, H_n) + n/4\,.w_{c.c} + \Sigma w'_{m-1} + (m + 1 - n/2)w_r + \text{Kor.}(\mp 1{,}8) = 13{,}5.n;$$

Also:

$$(c_m, H_n) - \left[\begin{matrix} c_{n/4} \\ C_{m-n/4} \end{matrix}\right\}, H_n\Big] = (m - n/4)\,w_{c.c} - (m-1)w'_1 - (m + 1 - n/2)\,w_r = 6{,}3\,(n-4);$$

Numerische Prüfung: $(c_m, H_n) - \left[\begin{matrix} c_{n/4} \\ C_{m-n/4} \end{matrix}\right\}, H_n\Big] = 6{,}3\,(n-4);$

für C_2H_2	14,4 [1]	—	27	$= -12{,}6$ Kal.
„ CH_4, „ C_2H_4, „ C_3H_4	54,0	—	54	$= \mp 0$ „
„ C_2H_6, „ C_3H_6, „ C_6H_6	93,6	—	81	$= +12{,}6$ „
„ C_3H_8	133,2	—	108	$= +25{,}2$ „

Der Faktor: 6,3 hier oben erinnert an die Atomwärme, welche für Elemente in fester Form zu 6,4 bis 6,5 Kal., für Holzkohle aber nur zu 1,98 bis 2,86 Kal. angenommen wird.[2])

Nachdem wir also ersehen haben, daß die Wärmesummen (c_m, H_n) und (c_{m-1}, H_n) der Affinitätswärme keinesweges identisch sind, so müssen die früher benutzten Ausdrücke unserer

[1]) Siehe Kap. 19.

[2]) Planck, Grundriß der Thermochemie, 1893, S. 46.

Abhandlung: „die Affinitätswärme“ im Kap. 2 (S. 287—288) „die Affinitätssumme“ im Kap. 6 (S. 296) und „die richtige Bildungswärme“ im Kap. 19 durch den Ausdruck: die Wärmesumme ersetzt werden. Da ferner im Kap. 19 bewiesen und auch numerisch gezeigt wurde, daß:

$$(c_m, H_n) - [(m-1)w'_1 - \Sigma w'_{m-1}] = (c_{m-p}, H_n) - [(m-p-1)w'_1 - \Sigma w'_{(m-p-1)}]$$

ist, oder, für $p = +1$:

$$(c_m, H_n) - (c_{m-1}, H_n) = (m-1)w'_1 - (m-2)w'_1 - (\Sigma w'_{m-1} - \Sigma w'_{m-2}) = w'_1 - w'_{m-1}$$

und da die Differenz: $w'_1 - w'_{m-1}$ für $m = 2$ gleich Null ist und da deren Wert auch bei den größten Molekülen bis auf den Wert 3,6 Kal. nicht hinaufgehen kann, so erachten wir, daß unserer Beweis im Kap. 6, bei unserer Kritik von Thomsen, unverändert bleiben kann, wenn nur die Gleichung:

$$\text{die Affinitätssumme } (c_m, H_n) = \text{der A. } (c_{m-1}, H_n)$$

nebst deren unrichtigen Begründung wegfällt und durch den oben erwähnten Beweis im Kap. 19 ersetzt wird; gilt es doch bei dieser Gelegenheit nur zwischen den Wärmewerten der Differenzen: $(c_m, H_n) - (c_{m-1}, H_n)$ und $(C_m, H_n) - (C_{m-1}, H_n)$ zu entscheiden, bezw. die Verwechselung derselben durch Thomsen zu konstatieren. Ebenso dürften die Beweise im Kap. 6 S. 304 bis 305), daß $fc = fC_m H_n - fC_{m-1} H_n$ sowie daß $w_{c.c} = w_2^{Vw}$ ist, unverändert bleiben können, wenn nur das Wort: „Affinitätssumme“ zur Wärmesumme abgeändert wird.

Pargas bei Åbo, im Juli 1904.

Zur Kenntnis dimolekularer Nitrile;

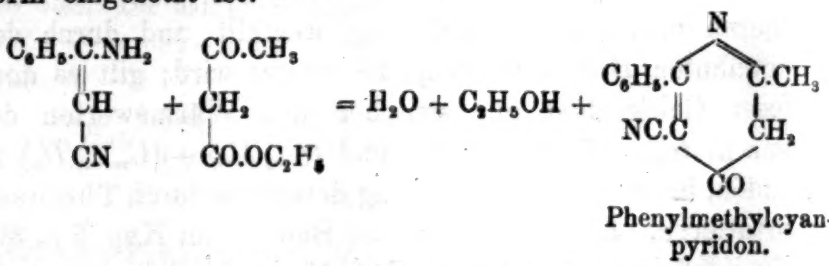
von

Ernst von Meyer.

(Vorläufige Mitteilung.)

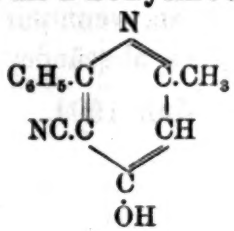
Die Wechselwirkung von Dinitrilen und β-Ketonsäureestern eröffnet, wie das unten angegebene Beispiel zeigt, die Aussicht, mancherlei Abkömmlinge des Cyanpyridins und daraus solche des Pyridins zu gewinnen. Die nähere Bearbeitung dieser Reaktion unter Anwendung verschiedener Dinitrile und Ketonsäureester ist in Angriff genommen worden.

Wird eine Lösung von Benzoacetodinitril in Acetessigester mit Salzsäuregas gesättigt, so scheidet sich eine Kristallmasse ab, die, von Chlorammonium durch Auswaschen mit Wasser befreit, in Blättchen von 244° Schmelzpunkt leicht rein zu erhalten ist. Nach der Analyse hat diese Verbindung die Formel $C_{13}H_{10}N_2O$ und ist mutmaßlich nach folgender Gleichung entstanden, in welche das Benzoacetonitril in seiner tautomeren Form eingesetzt ist:



Phenylmethylcyanpyridon.

Das letztere kann als Phenylmethylcyan-Oxypyridin:



aufgefaßt werden.

Erhitzt man diese sehr beständige Verbindung mit konzentrierter Salzsäure auf 200°, so wird unter Bildung von CO_2 und NH_4Cl, also durch Ersatz des Cyans mittelst H das Phenylmethyl-γ-Oxypyridin (oder Phenylmethylpyridon) erzeugt, welches aus heißem Wasser in weißen, bei 178,5° schmelzenden Nadeln kristallisiert. — Über diese Verbindungen und über analoge Reaktionen soll später ausführlich berichtet werden.

Hier sei noch die Beobachtung mitgeteilt, daß Bromcyan auf Dinitrile bromierend, unter Abspaltung von Cyanwasserstoff, einwirkt, und zwar wird ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom durch Brom ersetzt, z. B.:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C{=}NH \\ | \\ CH_2CN \end{array} + Br.CN = HCN + \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C{=}NBr. \\ | \\ CH_2CN \end{array}$$

Diese Reaktion gelingt in Benzollösung durch Erhitzen auf 100°. Das Bromderivat, das aus Wasser in weißen Nadeln von 114° Schmelzpunkt erhalten wird, läßt sich auch durch Einwirkung von Brom auf die Benzollösung von Benzoacetonitril neben einem anderen noch nicht näher erforschten Produkte gewinnen. — Aus Diacetonitril und Bromcyan (in Benzol) entstand durch Erhitzen auf 100° ebenfalls das Bromdiacetonitril:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CNBr \\ | \\ CH_2CN \end{array},$$

das sich der schon bekannten, auf anderem Wege gewonnenen Bromverbindung identisch erwies.

Dresden, im November 1904.

Berichtigung;

von

O. Hesse.

In meiner Mitteilung über Stictasäure ist S. 493 die Formel dieser Säure irrtümlich zu $C_{18}H_{14}O_9$ anstatt zu $C_{19}H_{14}O_9 = C_{18}H_{11}O_8.OCH_3$ gegeben worden.

	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_9$:	Gefunden:		
C	59,04	58,39	58,51	58,66 %
H	3,62	3,77	3,64	3,69 „
OCH_3	8,03	—	—	7,12 „.

Dem entsprechend sind die Formeln des Kalium- und Baryumsalzes in $C_{19}H_{13}O_9K$ bezw. in $(C_{19}H_{13}O_9)_2Ba$ abzuändern.

	Berechnet für $C_{19}H_{13}O_9K$:	Gefunden:		Berechnet für $(C_{19}H_{13}O_9)_2Ba$:	Gefunden:
K	9,22	9,20	Ba	15,14	15,85 %.

Der vorletzte Satz auf S. 494: „Die Stictasäure hat somit die gleiche prozentische Zusammensetzung . . . . Beziehung“ ist abzuändern in: Die Stictasäure hat somit nicht die gleiche Zusammensetzung wie die Protocetrarsäure; vielleicht stehen aber beide Säuren in naher Beziehung zu einander.

Endlich ist auf S. 456, unterste Zeile, anstatt: Daß diese Differenz nicht durch unzuverlässige Analysen . . . zu lesen: daß diese Differenz durch unzuverlässige Analysen . . .

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1904.

Journal für praktische Chemie.

Neue Folge.

Band **69** und **70.**

Autorenregister.

Albert, R., s. Ph. Malkomesius u. R. Albert.

Benrath, A., s. R. Stollé u. A. Benrath.

Berend, L., u. F. Heymann, über die Spaltungsprodukte des sym. Dinitrobenzoylacetessigesters **69**, 449.

Bots, H., s. R. Gnehm.

Brandt, L., s. C. Willgerodt u. L. Brandt.

Bucherer, H. Ph., aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färberei-Technik der Technischen Hochschule zu Dresden **69**, 49; **70**, 345.

Bucherer, H. Ph., über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amido- u. Hydroxylverbindungen. 1. Mitteilung **69**, 49; 2. Mitteilung **70**, 345.

Christensen, A., über Bromderivate von Chinaalkaloïden u. über die entsprechenden wasserstoffärmeren Verbindungen **69**, 193.

Curtius, Th., Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg **69**, 145, 366, 474, 481, 486, 497, 503, 506, 509; **70**, 57, 73, 89, 109, 137, 158, 195, 223, 230, 263, 281, 303, 393, 423, 433.

Curtius, Th., Verkettung von Amidosäuren. 1. Abhandl. **70**, 57; 2. Abh. 73; 3. Abh. 89; 4. Abh. 109; 5. Abh. 137; 6. Abh. 158; 7. Abh. 195; 8. Abh. 223; 9. Abh. 230.

Curtius, Th., u. Hans Curtius, über die Bildung von Asparaginsäureketten mit Hippurazid **70**, 158.

Curtius, Th., u. O. Gumlich, Kettenbildung zwischen Hippurazid u. β-Amino-α-oxypropionsäure u. β-Aminobuttersäure **70**, 195.

Curtius, Th., u. E. Lambotte, über die Einwirkung von Hippurazid auf α-Alanin **70**, 109.

Curtius, Th., u. W. Lenhard, über das Verhalten der Säureazide zu Harnstoff u. über die Einwirkung von Phenylcarbaminsäureazid auf Glykokoll **70**, 230.
Curtius, Th., u. L. Levy, Weitere Untersuchen über die Bildung von Glycylketten mit Hippurazid **70**, 89.
Curtius, Th., u. Ch. Fl. van der Linden, Verkettung von α-Alanin u. Glycin durch Benzoylalaninazid **70**, 137.
Curtius, Th., u. E. Müller, über Hippuryl-γ-aminobuttersäure und Hippuryl-β-phenyl-α-alanin **70**, 223.
Curtius, Th., u. R. Wüstenfeld, über die Bildung von Glycylketten mit Hippurazid **70**, 73.
Curtius, Hans, s. Th. und H. Curtius.

Dellschaft, F. H., s. R. Stollé.

Eisenach, H., s. F. Henrich u. H. Eisenach.

Foerster, H., s. R. Stollé.

Gnehm, R., über einige Amino- u. Amidooxydiphenylamine. 1 Teil. Bearbeitet mit H. Bots **69**, 161; 2. Teil. Bearbeit mit G. Weber 223.
Gumlich, O., s. Th. Curtius u. O. Gumlich.
Gutmann, L., s. R. Stollé.

Heller, über die Konstitution des Anthranils **70**, 516.
Henrich, F., über zwei Modifikationen des α-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers **70**, 313.
Henrich, F., u. H. Eisenach, über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcinmonomethyläther **70**, 332.
Henrich, F., u. F. Schierenberg, über Derivate des 2-Amido-5-äthoxyphenols **70**, 325; über ein Oxydationsprodukt des Amidoorcinmonomethyläthers, $C_6H_2(OH)(NH_2)(CH_3)(OCH_3)$ **70**, 365.
Hentschel, W., theoretische Betrachtungen über den Ursprung u. das Wesen der chemischen Elemente **69**, 187.
Herz, W., s. A. Ladenburg u. W. Herz.
Hesse, O., Beitrag zur Kenntnis der Flechten u. ihre charakteristischen Bestandteile **70**, 449; Berichtigung 562.
Heymann, F., s. L. Berend u. F. Heymann.
Hille, H., s. R. Stollé.

Johannissien, A., s. R. Stollé.

Kessler, A., s. R. von Walther u. A. Kessler.
Kind, W., s. R. Stollé.
Kondakow, J., zur Geschichte der bicyklischen Thujene **69**, 560; kleine Bemerkungen 566.
Kondakow, J., u. V. Skworzow, Weiteres über Thujylderivate **69**, 176.
König, W., Zur Kenntnis der Einwirkung von Nitrilen auf Karbonsäuren **69**, 1; über eine neue, vom Pyridin derivierende Klasse von Farbstoffen **69**, 105; **70**, 19.
Kunz-Krause, H., Arbeiten aus dem chemischen Institut der tierärztlichen Hochschule zu Dresden **69**, 385, 387.
Kunz-Krause, H., über das Vorkommen aliphatisch-alicyklischer Zwitterverbindungen im Pflanzenreich **69**, 385.
Kunz-Krause, H., u. P. Schelle; üb. die Cyklogallipharsäure **69**, 387.

Ladenburg, A., u. W. Herz, über die Benzylimide der Äpfelsäure **70**, 342.
Lagerlöf, D., thermochemische Studien **69**, 273, 513; **70**, 521.
Lambotte, E., s. Th. Curtius u. E. Lambotte.
Lehmann, A., s. R. von Walther u. A. Lehmann.
Lenhard, W., s. Th. Curtius u. W. Lenhard.
Levy, L., s. Th. Curtius u. L. Levy.
Lewino, P., s. Willgerodt u. P. Lewino.
Linden, van der, s. Th. Curtius u. Ch. Fl. van der Linden.
Lüning, O., s. J. Tröger und O. Lüning.

Lutz, O., über die Benzylmalimide von Giustiniani **70**, 1.

Malkomesius, Ph., u. R. Albert, Studien über Humussäuren **70**, 509.
Margosches, B. M., Einiges über die Skraupsche Chinolinsynthese u. ihre Durchführung unter Verwendung von Oxyden bezw. Salzen der seltenen Erden **70**, 129.
Meyer, E. von, Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden **69**, 1, 40, 42, 44, 92, 105; **70**, 19, 560.
Meyer, E. von, Erklärung **69**, 186; zur Kenntnis dimolekularer Nitrile **70**, 560.
Mohr, E., über Dibenzhydrazid u. Azodibenzoyl **70**, 281; kristallographische Eigenschaften des Dibenzhydrazids u. Benzamids 303.
Mohr, E., u. W. Schneider, über die $\alpha\alpha'$-Lutidin-$\beta\beta'$-dikarbonsäure **69**, 245.
Müller, E., s. Th. Curtius und E. Müller.
Münch, E., s. R. Stollé.

Schätzlein, Chr., s. R. Stollé.
Schelle, P., s. H. Kunz-Krause u. P. Schelle.
Schierenberg, F., s. F. Henrich u. F. Schierenberg.
Schneider, W., s. E. Mohr u. W. Schneider.
Schultz, G., u. R. Stäble, über Chinonsulfosäure **69**, 334.
Skworzow, V., s. J. Kondakow u. V. Skworzow.
Soden, H. von, über die ätherischen Öle, welche durch Extraktion frischer Blüten mit flüchtigen Lösungsmitteln gewonnen werden (äther. Blütenextraktöle) **69**, 256.
Stäble, R., s. G. Schultz u. R. Stäble.
Stevens, H. P., s. R. Stollé.
Stollé, R., über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen. V. Abhandlung: Über die Acetyl- u. Benzoylabkömmlinge des Hydrazins und ihre Überführung in heterocyklische Verbindungen **69**, 145; VI. Abh.: Über Tolyl- u. Benzylderivate des Furodiazols u. Thiodiazols (H. P. Stevens) 366; VII. Abhandl.: Über die Überführung des asym. sek. Hydrazids der m-Chlorbenzoësäure in bb_1-Diazolabkömmlinge (H. Foerster) 382; VIII. Abhandl.: Über die Überführung der sek. sym. Brombenzoylhydrazide in Abkömmlinge des Furo(bb_1)diazols u. Thio(bb_1)-diazols (A. Johannissien) 474; IX. Abhandl.: Über die Überführung der Hydrazide der Propionsäure u. Isovaleriansäure in heterocyklische Verbindungen (H. Hille) 481; X. Abh.: Über die Überführung der Hydrazide der n-Buttersäure in heterocyklische Verbindungen (G. Zinsser) 486; XI. Abhandl.: Über die Überführung der Isobuttersäure in heterocyklische Verbindungen (L. Gutmann) 497; XII. Abhandl. Über die Überführung des sek. sym. Laurinsäurehydrazids in $\beta\beta_1$-Diazolabkömmlinge (Chr. Schätzlein) 503; XIII. Abhandl.: Dipentadekylfurodiazol u. Dipentadekylthiodiazol (F. H. Dellschaft) 506; XIV. Abhandl. Über Seleno(bb_1)diazole (L. Gutmann) 509; XV. Abhandl.: Über die Metallverbindungen der Aldehyd- u. Keton-Kondensationsprodukte der Säurehydrazide u. ihr Verhalten gegen Säurechloride und Jod (E. Münch) **70**, 393; XVI. Abh.: Über Diazole u. Bisdiazole (W. Kind) 423; XVII. Abhandl.: Über Diphenylosotetrazin u. Diphenylosotriazol (E. Münch u. W. Kind) 433.
Stollé, R., u. A. Benrath, über die Einwirkung von Jod u. halogenhaltigen Substanzen auf Metallverbindungen des Dibenzoylhydrazins **70**, 263.

Teclu, N., zur Kennzeichnung der Flamme **69**, 359; zur Darstellung des Knallgases 362; über die Elektrolyse des Wassers 364.
Thode, C., o-Amidobenzhydrazid u. Abkömmlinge desselben **69**, 92.
Tröger, J., u. O. Lüning, Beiträge zur Kenntnis der chlorierten Acetonitrile **69**, 347.
Tröger, J., u. F. Volkmer, über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf arylthiosulfonierte Acet-

essigester **70**, 375; über die Einwirkung von äthylxanthogensaurem Kalium auf monohalogensubstituierte Fettsäuren sowie Fettsäurederivate **70**, 442.
Tschitschibabin, A. E., über die Kondensation von α- u. γ-Benzylpyridin mit Formaldehyd **69**, 310.

Vaubel, W., über die Molekulargröße der Verbindungen im flüssigem Zustande **69**, 138; über die Molekulargröße der Verbindungen im festem Zustande u. die Beziehungen zwischen osmotischem Druck, Gefrierpunktsdepression u. Siedepunktserhöhung **69**, 545; über die Beziehungen zwischen den Größen der Molekularkomplexe u. den Ausdehnungskoëffizienten in den verschiedenen Aggregatzuständen **70**, 503.
Volkmer, F., s. J. Tröger und F. Volkmer.

Walther, R. von, über die Einwirkung von Ammonpersulfat auf Thiobenzamid **69**, 44.
Walther, R. von, u. A. Kessler, zur Gewinnung von Benzimidazolen aus den Dinitrodiphenylaminen **69**, 40.
Walther, R. von, und A. Lehmann, Darstellung von Benzolazodiphenylaminen aus Amidoazobenzol **69**, 42.
Weber, G., s. R. Gnehm.
Willgerodt, C., u. L. Brandt, über Jodoso-, Jodo- u. Jodiniumverbindungen des 1-Methyl-3-äthyl-4-jodobenzols **69**, 433.
Willgerodt, C., u. P. Lewino, zur Kenntnis der Derivate des 2,3-Dimethyl-4'-jodazobenzols und des m-Bromjodbenzols mit mehrwertigem Jod **69**, 321.
Wüstenfeld, R., s. Th. Curtius u. R. Wüstenfeld.

Zinsser, G., s. R. Stollé.

Sachregister.

Acetamid C_2H_5ON.
Acetessigester $C_6H_{10}O_3$. S. a. Dinitrobenzoylacetessigester.
Acethydrazid $C_2H_6ON_2$.
Aceton C_3H_6O.
Acetonitril C_2H_3O. S. a. Monochlor-A.
Acetophenon C_8H_8O.
Acetylacetursäurehydrazid $C_6H_{11}O_3N_3$.
Aggregatzustände s. Ausdehnungskoëffizienten.
Alanin $C_3H_7O_2N$.
Aldehyd-Kondensationsprodukte s. Säurehydrazide.
Aliphatisch-alicyklische Zwitterverbindungen, über das Vorkommen a. Z. im Pflanzenreiche (H. Kunz-Krause) **69**, 385.
Amide, substituierte sekundäre A. (W. König) **69**, 10; Versuche zur Ermittelung der Konstitution der sekunderen A. 14.
Amidoäthoxyphenol $C_8H_{11}O_2N$.
Amidoazobenzol $C_{12}H_{11}N_3$.
o-Amidobenzhydrazid $C_7H_9ON_3$.
Amidoessigsäure s. Amidosäuren.
Amidoorcinmonomethyläther s. Orcimonomethyläther.
Amido- u. Amidooxydiphenylamine s. Diphenylamin.
Amidophenolsulfosäure $C_6H_7O_4NS$.
Amidosäuren, Verkettung von A. (Th. Curtius). I. Abhandlung **70**, 57; II. Abhandl.: Über die Bildung von Glycylketten mit Hippurazid (Th. Curtius und R. Wüstenfeld) 73; III. Abh.: Weitere Untersuchungen über die Bildung von Glycylketten mit

Hippurazid (Th. Curtius und L. Levy) 89; IV. Abhandl.: Über die Einwirkung von Hippurazid auf α-Alanin (Th. Curtius und E. Lambotte) 109; V. Abhandl.: Verkettung von α-Alanin und Glycin durch Benzoylalaninazid (Th. Curtius und Chr. F. van der Linden) 70, 137; VI. Abh.: Über die Bildung von Asparaginsäureketten mit Hippurazid (Th. u. H. Curtius) 158; VII. Abhandl.: Kettenbildung zwischen Hippurazid und β-Amino-α-oxypropionsäure u. β-Aminobuttersäure (Th. Curtius u. O. Gumlich) 195; VIII. Abhandl.: Über Hippuryl-γ-aminobuttersäure u. Hippuryl-β-phenyl-α-alanin (Th. Curtius u. E. Müller) 223; IX. Abhandl.: Über das Verhalten der Säureazide zu Harnstoff u. über die Einwirkung von Phenylcarbaminsäureazid auf Glykokoll (Th. Curtius und W. Lenhard) 230.

Amidoverbindungen, über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische A. u. Hydroxylverbindungen (W. Th. Bucherer) 69, 49, 51, 80; Überführung von Hydroxylverbindungen in A. 65. 2. Mitteilung 70, 345.

Amine, Darstellung aliphatischer A. mittels der Sulfitreaktionen (W. Th. Bucherer) 70, 361.

Aminobuttersäuren s. Amidosäuren.

Aminopropionsäure s. Amidosäuren.

Anilin C_6H_7N.

Anthranil C_7H_5ON.

Anthranilsäure $C_7H_7O_2N$.

Äpfelsäure $C_4H_6O_5$.

Asparaginsäure $C_4H_7O_4N$.

Asparaginsäureketten s. Amidosäuren.

Aspicilsäure (O. Hesse) 70, 494.

Ätherische Öle s. Öle.

Ausdehnungskoëffizienten, über die Beziehungen zwischen den Größen der Molekularkomplexe und den Ausdehnungskoëffizienten in den verschiedenen Aggregatzuständen (W. Vaubel) 70, 503.

Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2$.

Azodibenzoyl $C_{14}H_{10}O_2N_2$.

Bemerkungen, kleine B. (J. Kondakow) 69, 566.

Benzamid C_7H_7ON.

Benzhydrazid $C_7H_8ON_2$.

Benzimidazol $C_7H_6N_2$.

Benzisopyrazolon $C_7H_6ON_2$.

Benzol C_6H_6.

Benzolazodiphenylamine s. Diphenylamin.

Benzoylalanin $C_{10}H_{11}O_3N$.

Benzoylalaninazid $C_{10}H_{10}O_2H_4$.

Benzoylalanylalanin $C_{13}H_{16}O_4N_2$.

Benzoylalanylglykokoll $C_{12}H_{14}O_4N_2$.

Benzoylbisglycylamidoessigsäure $C_{13}H_{15}O_6N_3$.

Benzoylcarbaminsäurehydrazid $C_8H_9O_2N_3$.

Benzoylchlorid C_7H_5OCl.

Benzoylglycylamidoessigsäure $C_{11}H_{12}O_4N_2$.

Benzoylhexaglycylamidoessigsäure $C_{21}H_{27}O_9N_7$.

Benzoylpentaglycylamidoessigsäure $C_{19}H_{24}O_8N_6$.

Benzoyltetraglycylamidoessigsäure $C_{17}H_{21}O_7N_5$.

Benzoyltriglycylamidoessigsäure $C_{15}H_{18}O_6N_4$.

Benzylcyanid C_8H_7N.

Benzylimide, über die B. der Äpfelsäure (A. Ladenburg u. W. Herz) 70, 342.

Benzylmalimide, über die B. von Giustiniani (O. Lutz) 70, 1.

Benzylpyridine, über die Kondensation von α- u. γ-B.n mit Formaldehyd (A. E. Tschitschibabin) 69, 310.

Berichtigung (O. Hesse) 70, 561.

Blütenextraktöle s. Öle.

Buttersäure $C_4H_8O_2$.

Cetrarsäure (Triäthylproto-C.) (O. Hesse) 70, 472.

Cetrol, Trimethyl-C. (O. Hesse) 70, 470; Diäthyl-C. 477; Polydiäthyl-C. 478.

Chinaalkaloïde, über Bromderivate von Ch.n u. über die entsprechenden wasserstoffärmeren Verbindungen (A. Christensen) 69, 193; Cinchonidindibromid 193, 209; Dibromcinchonidin Skalweits 193; Dioxycinchonidin Skalweits 196; Dibromcinchonidin Galimards 196; Monobromcinchonidin 199; Dehydrocinchonidin 205; Salze desselben 206 ff., Chinindibromid 209; Monobromchinin 211; Salze desselben 214 ff., Dehydrochinin 217; Salze dess. 219.

Chinazolin $C_8H_6N_2$.
Chinolinsynthese, Einiges über die Skraupsche Ch. u. ihre Durchführung unter Verwendung von Oxyden bezw. Salzen der seltenen Erden (B. M. Margosches) **70**, 129.
Chinonsulfosäure $C_6H_4O_5S$.
Cladestin (O. Hesse) **70**, 452.
Cyklogallipharol $C_{20}H_{36}O$.
Cyklogallipharsäure $C_{21}H_{36}O_3$.

Diazolphenolsulfosäure $C_8H_6O_5N_2S$.
Diazol, über Dimethylfuro(bb_1)-D. (R. Stollé) **69**, 150; Dimethylthio(bb_1)-D. 152; Dimethylpyrro(bb_1)-D. 153; Diphenylfuro-D. 157; Diphenylthio-D. 158; Diphenylpyrro(bb_1)-D. 160; Tolylfuro-D.e 374; Dibenzylfuro-D. 378; Di-p-Tolylthio-D. 380; Dibenzylthio-D. 381; Di-m-Chlorphenylfuro(bb_1)-D. 382; Di-m-Chlorphenylthio(bb_1)-D. 383; Di-m-Chlorphenylpyrro(bb_1)-D. 384; Di[2-bromphenyl]furo(bb_1)-D. 476; Di[2-bromphenyl]thio(bb_1)-D. 477; Di[3-bromphenyl]furo D. 478; Di[3-bromphenyl]thio(bb_1)-D. 478; Di[4-bromphenyl]furo(bb_1)-D. 480; Di[4-bromphenyl]thio(bb_1)-D. 480; Diäthylfuro(bb_1)-D. 481; Diäthylthio(bb_1)-D. 482; Diisobutylfuro(bb_1)-D. 483; Diisobutylthio(bb_1)-D. 484; Dipropylthio(bb_1)-D. 492; Dipropylpyrro(bb_1)-D. 493; Diisopropylfuro(bb_1)-D. 500; Diisopropylpyrro(bb_1)diazol 500; Diisopropylthio(bb_1)-D. 502; Diundekylfuro(bb_1)-D. 503; Diundekylthio($\beta\beta_1$)-D. 504; Diundekylpyrro($\beta\beta$)-D. 505; Dipentadekylfuro-D. Dipentadekylthio-D. 507; Dimethylseleno(bb_1)-D. 509; Diphenylseleno(bb_1)-D. 511; Bildung von Dihydrofuro-D.en bei Einwirkung von Säurechloriden auf die Silbersalze der Säurehydrazone (E. Münch) 408; über D.e und Bis-D.e (W. Kind) 423.
Dibenzaminodioxytetrol $C_{18}H_{14}O_4N_2$.
Dibenzhydrazid $C_{14}H_{12}O_2N_2$.
Dibenzoylalaninhydrazin $C_{20}H_{22}O_4N_4$.
Dibenzoylhydrazin $C_{14}H_{12}O_2N_2$.
Di-m-Chlorbenzoylhydrazid $C_{14}H_{10}O_2N_2Cl_2$.
Dihydrofurodiazolbildung s. Diazole.
Dinitrobenzoylacetessigester $C_{13}H_{12}O_8N$.
Dinitrophenyl-Isoxazolon $C_9H_5O_6N_3$.
Diphenylamin $C_{12}H_{11}N$.
Diphenylguanidin-di-o-karbonsäure $C_{15}H_{13}O_4N_3$.
Diphenylmethan $C_{13}H_{12}$.
Diphenylosotetrazin $C_{14}H_{12}N_4$.
Diphenylosotriazol $C_{14}H_{11}N_3$.
Diphenylthiodiazol $C_{14}H_{10}N_2S$.

Elektrolyse, über die E. des Wassers (Nic. Teclu) **69**, 364.
Elemente, theoretische Betrachtungen über den Ursprung u. das Wesen der chemischen E. (W. Hentschel) **69**, 187.
Essigäther $C_4H_8O_2$.

Farbstoffe, über eine neue, vom Pyridin derevierende Klasse von F.n (W. König) **69**, 105; **70**, 19.
Fettsäure, über eine neue cyklische F. (H. Kunz-Krause) **69**, 387.
Flamme, zur Kennzeichnung der Fl. (Nic. Teclu) **69**, 359.
Flechten, Beitrag zur Kenntnis der Fl. u. ihrer charakteristischen Bestandteile (O. Hesse) **70**, 449.
Formaldehyd CH_2O.
Fumarprotocetrarsäure (O. Hesse) **70**, 458.

Galläpfel s. Cyklogallipharsäure.
Gefrierpunktsdepression s. Molekulargröße.
Glycin s. Amidosäuren.
Glycylketten s. Amidosäuren.
Glykokollhydrazid $C_2H_7ON_3$.

Harnstoff CH_4ON_2.
Heterocyklische Verbindungen s. Hydrazinderivate.
Hexadecylsäure $C_{16}H_{32}O_2$.
Hippurazid $C_9H_9O_2N_4$. S. a. Amidosäuren.
Hippuryl-α-alanin $C_{12}H_{14}O_4N_2$.
Hippuryl-α-alanyl-α-alanin $C_{15}H_{19}O_5N_3$.
Hippurylamidoessigsäure s. Benzoylglycylamidoessigsäure.
Hippurylaminobuttersäuren $C_{13}H_{16}O_4N_2$.
Hippuryl-β-aminobutyryl-β-aminobuttersäure $C_{17}H_{23}O_5N_3$.
Hippurylasparaginsäure $C_{13}H_{14}O_6N_2$.

Hippurylasparagylasparaginsäure $C_{21}H_{24}O_{12}N_4$.
Hippurylasparagylglycinäthylester $C_{21}H_{26}O_9N_4$.
Hippurylglycinäthylester $C_{13}H_{16}O_4N_2$.
Hippuryl-α-oxy-β-aminopropionsäure $C_{12}H_{14}O_5N_2$.
Hippuryl-β-phenyl-α-alanin $C_{18}H_{18}O_4N_2$.
Humussäuren, Studien H. (Ph. Malkomesius u. R. Albert) **70**, 509.

Hydrazinderivate, über die Überführung von H.n in heterocyklische Verbindungen (R. Stollé). V. Abhandlung: Über die Acetyl- u. Benzoylabkömmlinge des Hydrazins und ihre Überführung in heterocyklische Verbindungen **69**, 145; VI. Abhandlung: Über Tolyl- u. Benzoylderivate des Furodiazols u. Thiodiazols (H. P. Stevens) 366; VII. Abhandl.: Über die Überführung des sym. sek. Hydrazids der m-Chlorbenzoësäure in bb_1-Diazolabkömmlinge (H. Foerster) 382; VIII. Abh.: Über die Überführung der sek. sym. Brombenzoylhydrazide in Abkömmlinge des Furo(bb_1)diazols u. Thio(bb_1)-diazols (A. Johannissien) 474; IX. Abhandl.: Über die Überführung der Hydrazide der Propionsäure u. Isovaleriansäure in heterocyklische Verbindungen (H. Hille) 481; X. Abhandl.: Über die Überführung der Hydrazide der n-Buttersäure in heterocyklische Verbindungen (G. Zinsser) 486; XI. Abhandl.: Über die Überführung der Isobuttersäure in heterocyklische Verbindungen (L. Gutmann) 497; XII. Abh.: Über die Überführung des sek. sym. Laurinsäurehydrazids in $\beta\beta_1$-Diazolabkömmlinge (Chr. Schätzlein) 503; XIII. Abh.: Dipentadekylfurodiazol u. Dipentadekylfurodiazol (F. H. Dellschaft) 506; XIV. Abhandl.: Über Seleno-(bb_1)diazole (L. Gutmann) 509; XV. Abhandl.: Über die Metallverbindungen der Aldehyd- und Keton-Kondensationsprodukte der Säurehydrazide u. ihr Verhalten gegen Säurechloride und Jod (E. Münch) **70**, 393; XVI. Abh.: Über Diazole u. Bisdiazole (W. Kind) **70**, 423; XVII. Abhandl.: Über Diphenylosotetrazin u. Diphenylosotriazol (W. Münch u. W. Kind) 433. — H. s. a. Acetessigester, Amidosäuren, Di- und Tribenzoylhydrazin, Säurehydrazide.

Hydroxylverbindungen, über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amido- u. H. (W. Th. Bucherer) **69**, 49, 85, 88; Darstellung von Schwefligsäureestern aus H. 59; Überführung von H. in Amidoverbindungen 65; 2. Mitteilung **70**, 345.

Jodoso-, Jodo- u. Jodiniumverbindungen, über J. des 1-Methyl-3-äthyl-4-jodobenzols (C. Willgerodt u. L. Brandt) **69**, 433.

Karbonsäuren, zur Kenntnis der Einwirkung von Nitrilen auf K. (W. König) **69**, 1.
Keton-Kondensationsprodukte s. Säurehydrazide.
Knallgas, zur Darstellung des K.s (Nic. Teclu) **69**, 362.

Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$.
Lösungen s. Molekulargröße.
Lutidindikarbonsäure $C_9H_9O_4N$.

Malimide s. Benzylmalimide.
Metallverbindungen, organische, s. Säurehydrazide.
Molekulargröße, über die M. der Verbindungen in flüssigem Zustande (W. Vaubel) **69**, 138; über die M. der Verbindungen im festen Zustande und die Beziehungen zwischen osmotischem Druck, Gefrierpunktsdepression und Siedepunktserhöhung (W. Vaubel) **69**, 545.
Molekularkomplexe, über die Beziehungen zwischen den Größen der M. und den Ausdehnungskoëffizienten in den verschiedenen Aggregatzuständen (W. Vaubel) **70**, 503.
Monochloracetonitril C_2H_2NCl.

Nitrile, zur Kenntnis der Einwirkung von N.n auf Karbonsäuren (W. König) **69**, 1; zur Kenntnis di-

molekularer N. (E. von Meyer) **70**, 560.
α-Nitrosoresorcinmonoäthyläther s. Resorcinmonoäthyläther.

Öle, über ätherische Ö., welche durch Extraktion frischer Blüten mit flüchtigen Lösungsmitteln gewonnen werden (Blütenextraktöle) (H. von Soden) **69**, 256.
Orcinmonomethyläther $C_8H_{10}O_2$.
Osmotischer Druck s. Molekulargröße.
α-Oxy-β-aminopropionsäure $C_3H_7O_3N$.
Oxybenzylalkohol $C_7H_8O_2$.
Oxynaphtalin $C_{10}H_8O$.

Parmatsäure (O. Hesse) **70**, 481.
Perlatot (O. Hesse) **70**, 489.
Perlatsäure (O. Hesse) **70**, 484.
Phenoxazinkörper s. Orcinmonomethyläther u. Resorcinmonoäthyläther.
Phenylazobenzoyl $C_{13}H_{10}ON_2$.
Phenylcarbaminamidoessigsäure $C_9H_{10}O_3N_2$.
Phenylcarbaminbisglycylamidoessigsäure $C_{13}H_{18}O_5N_4$.
Phenylcarbaminglycylamidoessigsäure $C_{11}H_{13}O_4N_3$.
Phenylcarbaminsäureazid $C_7H_6ON_4$.
Phenylcarbaminsäurehydrazid $C_7H_9ON_3$.
Phenylhydrazone s. Acetessigester.
Picolin C_6H_7N.
Propionsäure $C_3H_6N_2$.
Propylhydrazin $C_3H_{10}N_2$.
Protocetrarsäure (O. Hesse) **70**, 464; Trimethyl-Pr. 468; Dimethyl-Pr. 470; Triäthyl-Pr. 472; Diäthyl-Pr. 475.
Pyrazol $C_3H_4N_2$.
Pyrazolin $C_3H_4ON_2$.
Pyridin C_5H_5N.

Resorcinmonoäthyläther $C_8H_{10}O_2$.
Resorcinmonomethyläther $C_7H_8O_2$.

Säureazide s. Amidosäuren.
Säurehydrazide, über die Metallverbindungen der Aldehyd- u. Keton-Kondensationsprodukte der S. u. ihr Verhalten gegen Säurechloride u. Jod (E. Münch) **70**, 393.
Schwefligsäureester, Darstellung von Sch.n aus Hydroxylverbindungen (W. Th. Bucherer) **69**, 59.
Schwefligsaure Salze, über die Einwirkung schw. S. auf aromatische Amido- u. Hydroxylverbindungen (H. Th. Bucherer) **69**, 49; **70**, 345.
Siedepunktserhöhung s. Molekulargröße.
Squamatsäure (O. Hesse) **70**, 452.
Stictasäure (O. Hesse) **70**, 492.
Succinimid $C_4H_5O_2N$.
Sulfite u. Sulfitreaktionen s. Schwefligsaure Salze.

Terpenverbindungen s. Bemerkungen.
Tetrazin, Diisobutyl-s-dihydro-T. (R. Stollé u. H. Hille) **69**, 483; C-Dipropyl-s-dihydro-T. (R. Stollé u. G. Zinsser) 488; C-Diisopropyl-s-dihydro-T. (R. Stollé u. u. L. Gutmann) 498; Diphenyloso-T. (W. Münch u. W. Kind) **70**, 433.
Thermochemische Studien (D. Lagerlöf) **69**, 273, 513; **70**, 521.
Thiobenzamid C_7H_7NS.
Thiodiazol s. Diphenyl-Th.
Thiosulfonierte Körper s. Acetessigester.
Thujene, zur Geschichte der bicyklischen Th. (J. Kondakow) **69**, 560.
Thujylderivate, Weiteres über Th. (J. Kondakow u. V. Skworzow) **69**, 176.
Toluylsäurehydrazid $C_8H_{10}ON_2$.
Tolylfurodiazol $C_{16}H_{14}ON_2$.
Tribenzoylhydrazin $C_{21}H_{16}O_3N_2$.

Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$.

Wasser, über die Elektrolyse des W.s (Nic. Teclu) **69**, 364.

Xanthogensäure, über die Einwirkung des Kaliumsalzes der Äthyl-X. auf monohalogensubstituierte Fettsäuren sowie Fettsäurederivate (J. Tröger u. F. Volkmer) **70**, 442.

Zwitterverbindungen s. Aliphatisch-alicyklische Z.

Formelregister.

C_1-Gruppe.

CH_2O Formaldehyd, über die Kondensation von α- u. γ-Benzylpyridinen mit F. (A. E. Tschitschibabin) **69**, 310.

— 1 III —

CH_4ON_2 Harnstoff, über das Verhalten der Säureazide zu H. (Th. Curtius u. W. Lenhard) **70**, 238; Hippuryl-H. 241; Benzoyl-H. 241; Einwirk. von Phenylcarbaminsäureazid auf H. 245.

C_2-Gruppe.

C_2H_3N Acetonitril, A. u. Monochloressigsäure (W. König) **69**, 15; Beiträge zur Kenntnis der chlorierten A.e (J. Tröger u. O. Lüning) **69**, 347; Reduktionsversuche mit tripolymerem Trichlor-A. 348; Monochlor-A. u. HCl 351; Monochlor-A. und HBr 354.

— 2 III —

C_2H_2NCl Monochloracetonitril, M. u. Monochloressigsäure (W. König) **69**, 11; M. u. Dichloressigsäure 12; M. u. Trichloressigsäure 13; M. u. Monobromessigsäure 14; M. u. Essigsäure 15.

C_2H_3ON Acetamid, symmetrisches Dichlordi-A. (W. König) **69**, 11; Chloracetyldichlor-A. 12; Chloracetyltrichlor-A. 13; symmetrisches Chlor-Brom-di-A. 14; Monochlordi-A. 15; Mono-p-Chlor-di-phenyl-di-A. 16; Darstellung von Dichlordi-A. aus Acetonitril (J. Tröger u. O. Lüning) **69**, 353, 357.

$C_2H_6ON_2$ Acethydrazid, über die Metallverbindungen der Aldehyd- u. Keton-Kondensationsprodukte des A.s u. ihr Verhalten gegen Säurechloride u. Jod (E. Münch) **70**, 398 u. ff.

$C_2H_7ON_3$ Glykokollhydrazid (Th. Curtius u. L. Levy) **70**, 102; Benzal-Gl. 103; Di-o-oxybenzal-Gl. 104; Aceton u. Gl. 104; Acetessigester u. Gl. 105; Essigsäureanhydrid u. Gl. 105; Benzoylchlorid u. G. 106; Hippurazid u. Gl. 107; Einw. von Jod auf Gl. 107; Diazotierung des Gl.s 107. — S. a. Benzoylalanylglykokoll.

C_3-Gruppe.

$C_3H_4N_2$ Pyrazol, Darstellung von 3—5-Dinitrophenyl-5-methyl-P. (L. Berend u. F. Heymann) **69**, 466; 1-Phenyl-3-1-Dinitrophenyl-5-methyl-P. 467.

C_3H_6O Aceton, Darstellung des s-Dinitrobenzoylacetyl-A.s (L. Berend u. F. Heymann) **69**, 456; Dinitrobenzoyl-A. 465.

$C_3H_6O_2$ Propionsäure, über die Überführung der Hydrazide der P. in heterocyklische Verbindungen (R. Stollé u. H. Hille) **69**, 481.

$C_3H_{10}N_2$ Propylhydrazin, Chlorhydrat des P.s (R. Stollé u. A. Benrath) **70**, 280.

— 3 III —

$C_3H_4ON_2$ Pyrazolon, Darstellung des 1-Phenyl-3-5-Dinitrophenyl-5-P.s (L. Berend u. F. Heymann) **69**, 464.

$C_3H_7O_2N$ Alanin, über die Einwirkung von Hippurazid auf α-A. (Th. Curtius u. L. Levy) **70**, 109; Verkettung von α-A. u. Glycin durch Benzoylalaninazid (Th. Curtius u. Ch. Fl.

van der Linden) 137; Hippuryl-β-phenyl-α-A. (Th. Curtius u. E. Müller) 70, 226.

$C_3H_7O_3N$ α-Oxy-β-aminopropionsäure (Th. Curtius u. O. Gumlich) 70, 201; Hippuryl-α-O. 202.

C_4-Gruppe.

$C_4H_6O_5$ Äpfelsäure, über die Benzylimide der Ä. (A. Ladenburg u. W. Herz) 70, 342.

$C_4H_8O_2$ Buttersäure, über die Überführung der Hydrazide der n-B. in heterocyklische Verbindungen (R. Stollé u. G. Zinsser) 69, 486; über die Überführung der i-B. in heterocyklische Verbindungen (R. Stollé u. L. Gutmann) 497.

Essigäther, Darstellung des s-Dinitrobenzoyl-E.s (L. Berend u. F. Heymann) 69, 461.

— 4 III —

$C_4H_5O_2N$ Succinimid, Darstellung aus Bernsteinsäure u. Äthylencyanid (W. König) 69, 17.

$C_4H_7O_4N$ Asparaginsäure, Hippuryl-A. (Th. u. H. Curtius) 70, 168; Hippurylasparagyl-A. 184.

C_5-Gruppe.

C_5H_5N Pyridin, über eine neue, vom P. derivierende Klasse von Farbstoffen (W. König) 69, 105; Farbstoff aus Anilin, P. u. Bromcyan 123; aus Xylidin, P. u. Bromcyan 125; aus ψ-Cumidin 125; aus β-Naphtylamin 126; aus α-Naphtylamin 129; aus p-Phenetidin 130; aus p-Amidophenol 130; aus Sulfanilsäure 131; aus Amidoazobenzol 132; aus Monomethylanilin 134; zur Kenntnis der P.-Farbstoffe (W. König). II. Mitteilung 70, 19; Farbstoff aus p-Nitranilin u. Bromcyan-P. 28; aus m-Nitranilin u. Bromcyan-P. 39; aus o-Toluidin u. Bromcyan-P. 42; aus m-Toluidin u. Bromcyan-P. 45; aus p-Toluidin u. Bromcyan-P. 46; aus o-Anisidin u. Bromcyan-P. 47; aus p-Anisidin u. Bromcyan-P. 48; aus p-Amidodimethylanilin u. Bromcyan-P. 49. — Über die Kondensation von α- u. γ-Benzyl-P.n mit Formaldehyd (A. E. Tschitschibabin) 69, 310.

$C_5H_{10}O_2$ Isovaleriansäure, über die Überführung der Hydrazide der I. in heterocyklische Verbindungen (R. Stollé u. H. Hille) 69, 481.

C_6-Gruppe.

C_6H_6 Benzol, zur Kenntnis der Derivate des m-Bromjod-B.s mit mehrwertigem Jod (C. Willgerodt u. P. Lewino) 69, 321; Jodiniumbasen u. Derivate derselben, die sich vom m-Bromjod-B. ableiten 326; Phenyl-Derivat 327; p-Tolyl-Derivat 329; o-Tolyl-Derivat 330; α-Naphtyl-Derivat 332; über Jodoso-, Jodo- u. Jodiniumverbindungen des 1-Methyl; 3-äthyl-4-jodo-B.s (C. Willgerodt u. L. Brandt) 69, 433; Darstellung des 1-Methyl-3-äthyl-4-jod-B.s 436; Jodoso- u. Jodverbindungen des letzteren 437; Jodiniumverbindungen 440, 442, 444, 446.

— 6 II —

C_6H_7N Picolin, Farbstoff aus α-P., Chlorcyan u. o-Toluidin (W. König) 69, 136.

Anilin, Darstellung des 1-Methyl-3-äthyl-4-A.s (C. Willgerodt u. L. Brandt) 69, 433.

$C_6H_{10}O_3$ Acetessigester, über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf arylthiosulfonierte A. (J. Tröger u. F. Volkmer) **70**, 375.

— 6 III —

$C_6H_4O_5S$ Chinonsulfosäure, über Ch. (G. Schultz u. R. Stäble) **69**, 334; Darstellung der Ch. aus Hydrochinonsulfosäure 335; aus p-Amidophenolsulfosäure 335, 341; Ammonsalz 342; Kalisalz 344; freie Säure 346.

$C_6H_{11}O_3N_3$ Acetylacetursäurehydrazid (Th. Curtius u. L. Levy) **70**, 105.

— 6 IV —

$C_6H_6O_5N_2S$ 4-Diazophenol-3-sulfosäure (G. Schultz u. R. Stäble) **69**, 339.

$C_6H_7O_4NS$ Amidophenolsulfosäure, Darstellung der 4-Amidophenol-3-sulfosäure (G. Schultz u. R. Stäble) **69**, 336; Salze derselben 337 ff.; Oxydationsversuche mit der 4-Amidophenol-3-sulfosäure und der 4-Amidophenol-2-sulfosäure 341.

C_7-Gruppe.

$C_7H_6N_2$ Benzimidazol, zur Gewinnung von B.en aus den Dinitrodiphenylaminen (R. von Walther u. A. Kessler) **69**, 40; N-Phenyl-C-Methylnitro-B. 41.

$C_7H_8O_2$ Oxybenzylalkohol, Dimethyl-p-amidophenylamido-m-O. (G. Weber) **69**, 239.

Resorcinmonomethyläther, über die Einwirkung von salpetriger Säure auf R. (F. Henrich u. H. Eisenach) **70**, 332.

— 7 III —

C_7H_5ON Anthranil, über die Konstitution des A.s (G. Heller) **70**, 516.

C_7H_5OCl Benzoylchlorid, Darstellung des s-Dinitro-B.s (L. Berend u. F. Heymann) **69**, 455.

$C_7H_6ON_2$ Benzoisopyrazolon, Darstellung des B.s aus o-Amidobenzhydrazid (C. Thode) **69**, 94.

$C_7H_6ON_4$ Phenylcarbaminsäureazid, über die Einwirkung von Ph. auf Glykokoll (Th. Curtius u. W. Lenhard) **70**, 245.

C_7H_7ON Benzamid, Darstellung des s-Dinitro-B.s (L. Berend u. F. Heymann) **69**, 461; kristallographische Eigenschaften des B.s (E. Mohr) **70**, 393.

$C_7H_7O_2N$ Anthranilsäure, Einw. von Benzylcyanid auf A. (W. König) **69**, 20; p-Chlorbenzylcyanid u. A. 22; Äthylencyanid u. A. 23; Benzoyl-A. 25; Bromcyan u. A. 30; Dibrom-A. 36. Einwirkung von Bromcyan auf das Amid der A. 37.

C_7H_7NS Thiobenzamid, über die Einwirkung von Ammonpersulfat auf Th. (R. von Walther) **69**, 44.

$C_7H_8ON_2$ Benzhydrazid, über B. (R. Stollé) **69**, 154; über die Metallverbindungen der Aldehyd- u. Keton-Kondensationsprodukte des B.s u. ihr Verhalten gegen Säurechloride u. Jod (E. Münch) **70**, 396 u. ff.

$C_7H_9ON_3$ o-Amidobenzhydrazid, o-A. u. Abkömmlinge desselben (C. Thode) **69**, 92; Darstellung des o-A.s aus Isatosäure u. Hydrazin 92; salzsaures o-A. 93; Überführung des o-A. in Benzoisopyrazole 94; Benzal-o-A. 97; Acetyl-Benzal-o-A. 98; Diacetonyl-A. 98; Acetophenon-o-A. 99; Benzophenon-o-A. 99; Methenyl-o-A. 100; Kondensation des letzteren mit Benzaldehyd 100; mit Salicylaldehyd 101; Einwirkung von salpetriger Säure auf o-A. 102; auf das Phenylhydrazid 103. Erklärung hierzu (E. von Meyer) 186.

Phenylcarbaminsäurehydrazid, Darstell. von Ph. (Th. Curtius u. W. Lenhard) **70**, 244.

C_8-Gruppe.

$C_8H_6N_2$ Chinazolin, 2-Benzyl-4-ketodihydro-Ch. (W. König) **69**, 20; 2-p-Chlorbenzyl-4-ketodihydro-Ch. 22; Benzoylierung des letzteren 22; 2-Äthylen-bis-4-ketodihydro-Ch. 23; 2,4-Diketotetrahydro-Ch. 33.

C_8H_7N Benzylcyanid, p-Chlor-B. u. Phenylessigsäure (W. König) **69**, 16; B. u. p-Chlorphenylessigsäure 16; B. u. Anthranilsäure 20; B. u. Salicylsäure 28.

C_8H_8O Acetophenon, Darstellung von s-Dinitro-A. (L. Berend u. F. Heymann) **69**, 468; Oxim 469; Phenylhydrazon 469; m-Nitrobenzyliden-s-Dinitro-A. 470; s-Nitroamido-A. 471; s-Diamido-A. 472; s-Diacetyldiamido-A. 473.

$C_8H_{10}O_2$ Orcinmonomethyläther, über ein Oxydationsprodukt des Amido-O.s (F. Henrich u. F. Schierenberg) **70**, 365; Phenoxazinkörper aus Amido-O. 368. —

Resorcinmonoäthyläther, über zwei Modifikationen des α-Nitroso-R.s (F. Henrich) **70**, 313; Reduktion des α-Nitroso-R.s (F. Henrich u. F. Schierenberg) 325; Spaltung des salzs. α-Amido-R.s 326; Monobenzoylderivat des letzteren 326; Orthokondensation des letzteren 327; Acetylierung des Amido-R.s 328; Oxydation des letzteren 329; Phenoxazinderivat des Amido-R.s 330.

— 8 III —

$C_8H_9O_2N_3$ Benzoylcarbaminsäurehydrazid (Th. Curtius u. W. Lenhard) **70**, 243.

$C_8H_{10}ON_2$ Toluylsäurehydrazid, o-T. (H. P. Stevens) **69**, 368; m- u. p-T. 369; Aldehydkondensationsprodukte der T.e 370; symm. sek. Toluylsäurehydrazine 372.

$C_8H_{11}O_2N$ 2-Amido-5-äthoxyphenol, über Derivate des 2-A. (F. Henrich u. F. Schierenberg) **70**, 325.

C_9-Gruppe.

$C_9H_5O_6N_3$ Dinitrophenyl-Isoxazolon, Darstellung des γ-s-D.s (L. Berend u. F. Heymann) **69**, 463.

$C_9H_8O_2N_4$ Hippurazid, über die Bildung von Glycylketten mit H. (Th. Curtius u. R. Wüstenfeld) **70**, 73; (Th. Curtius u. L. Levy) 89; über die Einwirkung von H. auf α-Alanin (Th. Curtius u. E. Lambotte) 109; über die Bildung von Asparaginsäureketten mit H. (Th. u. H. Curtius) 158; Kettenbildung zwischen H. u. β-Amino-α-oxypropionsäure u. β-Aminobuttersäure (Th. Curtius u. O. Gumlich) 195.

$C_9H_9O_4N$ Lutidindikarbonsäure, über die $\alpha\alpha'$-Lutidin-$\beta\beta'$-dikarbonsäure (E. Mohr u. W. Schneider) **69**, 245.

$C_9H_{10}O_3N_2$ Phenylcarbaminamidoessigsäure (Th. Curtius u. W. Lenhard) **70**, 245; Ester 246; Hydrazid 247; Azid 248; Amid 249; Anilid 249; Nitroso-Anilid 250; p-Toluidid 250; Azid u. m-Toluylendiamin 251: Phenylhydrazid 251; Urethanbildung 251; Glycyl-Derivat 253; Bisglycyl-Derivat 259.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_8O$ Oxynaphtalin, p-Dimethylanilino-7-O. (G. Weber) **69**, 242.

— 10 III —

$C_{10}H_{10}O_2N_4$ Benzoylalaninazid (Th. Curtius u. van der Linden) **70**, 145; Urethane des B.s 146; Anilid u. p-Toluidid aus B. 147.

$C_{10}H_{11}O_3N$ Benzoylalanin, Hydrazid des B. (Th. Curtius u. van der Linden) **70**, 142; Azid 145.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{12}O_4N_2$ Benzoylglycylamidoessigsäure (Th. Curtius u. R. Wüstenfeld) **70**, 76; Äthylester der B. 77; Hydrazid der B. 78; Azid der B. 79; Anilid der B. 80; Urethan aus dem Azid 80; Hydrazid der B. (Th. Curtius u. L. Levy) 107; Azid der B. u. Biuretbase (Th. Curtius u. L. Levy) 101.

$C_{11}H_{13}O_4N_3$ Phenylcarbaminglycylamidoessigsäure (Th. Curtius u. W. Lenhard) **70**, 253; Ester 252; Salz 255; Hydrazid 255; Azid 257; Phenylhydrazid 257; Harnstoffbildung 258; Urethanbildung 258.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{10}N_2$ Azobenzol, zur Kenntnis der Derivate des 2,3-Dimethyl-4'-jod-A.s (C. Willgerodt u. P. Lewino) **69**, 321; Darstellung des 2,3'-Dimethyl-4'-jod-A.s 322; Dimethyljodoso-A. 323; 2,3'-Dimethyl-4'-jodo-A. 323; Salze des Jodiniumhydroxyds 324.

$C_{12}H_{11}N$ Diphenylamin, zur Gewinnung von Benzimidazolen aus den Dinitro-D.en (R. von Walther u. A. Kessler) **69**, 40; 2-Amino-4-Nitro-D. 41; 4-Nitro-2-acetamido-D. 41; Darstellung von Benzol-azo-D.en aus Amidoazobenzol (R. von Walther u. A. Lehmann) 42; über Dimethyl-p-amido-p-oxy-D. (H. Bots) **69**, 161; p-Amidotolyl-p-oxy-D. 172; Thiosulfosäure des Dimethyl-p-amido-p-oxy-D.s 174; Dimethyl-p-diamido-D. (G. Weber) 223; Dimethyl-triamido-D. 230; Dimethyl-p-amido-m-oxy-D. 232.

$C_{12}H_{11}N_3$ Amidoazobenzol, Darstellung von Benzolazodiphenylaminen aus A. (R. von Walther u. A. Lehmann) **69**, 42; Synthese des 2,3'-Dimethyl-4'-A.s (C. Willgerodt u. P. Lewino) **69**, 321.

$C_{12}H_{24}O_2$ Laurinsäure, über die Überführung des sek. symm. Hydrazids der L. in $\beta\beta_1$-Diazolabkömmlinge (R. Stollé u. Chr. Schätzlein) **69**, 503.

— 12 III —

$C_{12}H_{14}O_4N_2$ Benzoylalanylglykokoll (Th. Curtius u. van der Linden) **70**, 151; Ester 153; Hydrazid 154; Azid 155; Glycyl-Derivat 156. —

Hippuryl-α-alanin (Th. Curtius u. E. Lambotte) **70**, 114; Ester des H.s 116 u. ff; Hydrazid des H.s 118; Azid des H.s 119; Urethan-, Amid- u. Harnstoffabkömml. des H. 120 ff.; α-Alanyl-Derivate des H.s 122, 127.

$C_{12}H_{14}O_5N_2$ Hippuryl-α-oxy-β-aminopropionsäure (Th. Curtius u. O. Gumlich) **70**, 202; Salze der H. 203; Ester 203.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{12}$ Diphenylmethan, Tetramethyl-p-diamido-p-diphenyl-p'-diamido-m-dioxy-D. (G. Weber) **69**, 240.

— 13 III —

$C_{13}H_{10}ON_2$ Phenylazobenzoyl, Darstellung von Ph. (E. Mohr) **70**, 301.

$C_{13}H_{12}O_8N$ Dinitrobenzoylacetessigester, über die Spaltungsprodukte des s-D.s (L. Berend u. F. Heymann) **69**, 449; Darstellung des s-D.s 458; Säurespaltung des s-D.s 460; Ketonspaltung 464.

$C_{13}H_{14}O_5N_2$ Hippurylasparaginsäure (Th. u. H. Curtius) **70**, 168; Salze der H. 169; Ester der H. 171; Hydrazid 174; Azid 177; Urethan 178; Amid 179; Anilid 180; Toluidid 181; Asparagyl-Derivat 182.

$C_{13}H_{15}O_5N_3$ Benzoylbisglycylamidoessigsäure (Th. Curtius u. R. Wüstenfeld) **70**, 81; Ester der B. 82; Hydrazid der B. 83; Azid der B. 84; Äthylester der B. (Th. Curtius u. L. Levy) 94; Azid der B. u. Biuretbase 101.

$C_{13}H_{16}O_4N_2$ Benzoylalanylalanin (Th. Curtius u. van der Linden) **70**, 148; Äthylester 149; Hydrazid 151; Azid 151.

$C_{13}H_{16}O_4N_2$ Hippurylglycinäthylester (Th. u. H. Curtius) **70**, 194. — Hippuryl-β-aminobuttersäure (Th. Curtius u. O. Gumlich) **70**, 205; Salze 206; Ester 206; Hydrazid 207 ff.; Hydrazinacetessigester 210; symm. sek. H.-Hydrazid 210; salzs. Hydrazid 211; Azid 212; Anilid 212; Amid 213; Harnstoffbildung 214; Urethanbildung 214, 215, 218; Aminobutyryl-Derivat d. H. 219. — Hippuryl-γ-aminobuttersäure (Th. Curtius u. E. Müller) **70**, 225; Salze 225; Ester 226; Hydrazid 226.

$C_{13}H_{16}O_6N_4$ Phenylcarbaminbisglycylamidoessigsäure (Th. Curtius u. W. Lenhard) **70**, 259; Ester 259; Hydrazid 261; Azid 262; Urethanbildung 262.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{11}N_3$ Diphenylosotriazol, über D. (W. Münch u. W. Kind) **70**, 433, 440.

$C_{14}H_{12}N_4$ Diphenylosotetrazin, über D. (W. Münch u. W. Kind) **70**, 433, 437.

— 14 III —

$C_{14}H_{10}O_2N_2$ Azodibenzoyl (R. Stollé u. A. Benrath) **70**, 272; über A. (E. Mohr) **70**, 290; Darstellung von A. 291; Eigenschaften u. Verhalten des A.s 295.

$C_{14}H_{10}N_2S$ 3,5-Diphenyl-1,2,4-Thiodiazol (R. von Walther) **69**, 44.

$C_{14}H_{12}O_2N_2$ Dibenzoylhydrazin, über die Einwirkung von Jod u. halogenhaltigen Substanzen auf Metallverbindungen des D.s (R. Stollé u. A. Benrath) **70**, 263; Darstellung des D.s 268; Salze 269 ff.; Acetyl-D. 275; Ameisensäureester-Derivat 276; Essigsäureester-Derivat 277; Benzyl-Derivat 278; Äthyl-Derivat 278; Propyl-Derivat 279. Dibenzhydrazid, über D. (E. Mohr) **70**, 281; Oxydation des D.s 282 ff.; kristallographische Eigenschaften des D.s 303.

— 14 IV —

$C_{14}H_{10}O_2N_4Cl_2$ Di-m-Chlorbenzoylhydrazid, Überführung des D.s in bb_1-Diazolabkömmlinge (H. Foerster) **69**, 382.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{13}O_4N_3$ Diphenylguanidin-di-o-karbonsäure, Darstellung der D. (W. König) **69**, 31; Spaltung der D. mit Alkalien 33; mit Säuren 35; Einwirkung von Brom auf D. 35; Amid der D. 37; Spaltung des Amids 38.

$C_{15}H_{18}O_6N_4$ Benzoyltriglycylamidoessigsäure (Th. Curtius u. R. Wüstenfeld) **70**, 84; Äthylester der B. 85; Hydrazid der B. 86; Azid der B. 87.

$C_{15}H_{19}O_5N_3$ Hippuryl-α-alanyl-α-alanin (Th. Curtius u. L. Lambotte) **70**, 122; Ester des H.s 123; Hydrazid 124; Azid 125; Urethan- u. Harnstoffderivat 126; Bi-α-alanyl-Derivat 127.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{32}O_2$ Hexadecylsäure, Darst. einer H. aus Cyklogallipharsäure (H. Kunz-Krause u. P. Schelle) **69**, 424.

— 16 III —

$C_{16}H_{14}ON_2$ Tolylfurodiazol, Di-o-T. (H. P. Stevens) **69**, 374; Di-m-T. 376; Di-p-T. 377.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{21}O_7N_5$ Benzoyltetraglycylamidoessigsäure (Th. Curtius u. R. Wüstenfeld) **70**, 87; (Th. Curtius u. L. Levy) 95; Äthylester der B. 96; Hydrazid der B. 97; Azid der B. 98.

$C_{17}H_{23}O_5N_3$ Hippuryl-β-amino-β-aminobuttersäure (Th. Curtius u. O. Gumlich) **70**, 219; Salze 220; Ester 220; Hydrazid 221; Azid 222.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{14}O_4N_2$ Dibenzaminodioxytetrol (Th. Curtius u. W. Lenhard) **70**, 239.

$C_{18}H_{18}O_4N_2$ Hippuryl-β-phenyl-α-alanin (Th. Curtius u. E. Müller) **70**, 227; Azid 229.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{24}O_8N_6$ Benzoylpentaglycylamidoessigsäure (Th. Curtius u. R. Wüstenfeld) **70**, 88; Silbersalz der B. (Th. Curtius u. L. Levy) 99; Äthylester der B. 100, 101.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{36}O$ Cyklogallipharol, Darstellung von C. aus Cyklogallipharsäure (H. Kunz-Krause u. P. Schelle) **69**, 413, 418, 419, 421.

— 20 III —

$C_{20}H_{22}O_4N_4$ Dibenzoylalaninhydrazin (Th. Curtius u. van der Linden) **70**, 147.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{36}O_3$ Cyklogallipharsäure, über die C., eine neue, in den Galläpfeln vorkommende cyklische Fettsäure (H. Kunz-Krause u. P. Schelle) **69**, 387; Acylderivate der C. 393; Ester der A. 395; Halogenderivate 396; Nitroderivate der C. 398; Verhalten der Nitroderivate zu Reduktionsmitteln 403; Abbau der C. 405; Verhalten des Calciumsalzes bei der trockenen Destillation 414; Verhalten der C. bei der Kalischmelze 418; Verhalten der C. gegen wäßrige Kalilauge 420; gegen Kaliumpermanganat 421; Destillation der C. mit Zinkstaub 425; Einwirk. von Natriumamalgam auf C. 428; Verh. der C gegen HJ u. amorphen Phosphor unter Druck 429.

— 21 III —

$C_{21}H_{16}O_3N_2$ Tribenzoylhydrazin (R. Stollé u. A. Benrath) **70**, 274; über Tr. (E. Mohr) 300.

$C_{21}H_{24}O_{11}N_4$ Hippurylasparagylasparaginsäure (Th. u. H. Curtius) **70**, 184; Ester der H. 182; Verseifung des Esters 187; Salze 188; Hydrazid 189; Hydraziazid 190; Hydrazianilid 191; Asparagylderivat des letzteren 192.

$C_{21}H_{27}O_9N_7$ Benzoylhexaglycylamidoessigsäure, Äthylester der B. (Th. Curtius u. L. Levy) **70**, 101.

$C_{21}H_{26}O_8N_4$ Hippurylasparagylglycinäthylester (Th. u. H. Curtius) **70**, 193.

GENERAL LIBRARY,
UNIV. OF MICH.
JAN 9 1905

Geschlossen am 17. Dezember 1904.

1904. No. 24.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 70.

ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG, 1904.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ROSSPLATZ 17.

☞ *Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 24 M.*